

Über vernetzte Äthyleniminopolyester-Harze

Rolf Müller

ÜBER VERNETZTE
ÄTHYLENIMINOPOLYESTER-HARZE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Rolf Müller

aus

Neuburg (Donau)

Juli 1959



5519/60

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. NOV. 1959

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Januar 1957 bis Mai 1959 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Rudolf Hüttel,

danke ich für seine wertvollen Anregungen und die mir jederzeit erwiesene Unterstützung.

Ebenfalls danke ich

Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen,

dem Direktor des Instituts, für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSÜBERSICHT

Seite

A. Theoretischer Teil.

Einleitung	1
I. Herstellung von Äthyleniminopolyestern	2
1. Herstellung ungesättigter Polyester	2
2. Addition von Äthylenimin	4
II. Polymerisation von Äthyleniminopolyestern	5
1. Allgemeines	5
2. Einfluss des Polymerisationsstarters	8
a) Art des Starters	8
b) Menge des Starters	10
3. Einfluss der Polymerisationstemperatur	13
III. Vergleich der Eigenschaften vernetzter Äthyleniminopolyester ...	18
1. Einfluss des Molekulargewichts des Polyesters	19
2. Einfluss der Dialkohol-Komponente	23
a) Kettenlänge	23
b) Sauerstoff-Brücken	27
c) Alkylverzweigungen	28
d) Mischung verschiedener Dialkohole	30
3. Einfluss der Dicarbonsäure-Komponente	34
a) Ungesättigte Dicarbonsäuren	34
b) Gesättigte Dicarbonsäuren	36
4. Einfluss von Fremdstoffen	40
Zusammenfassung	43
Anhang	44

B. Experimenteller Teil

I. Herstellung der Äthyleniminopolyester-Harze	47
1. Herstellung der Äthyleniminopolyester	47
2. Polymerisation der Äthyleniminopolyester	69
II. Prüfung der Eigenschaften	70
1. Mechanische Eigenschaften	70
2. Wasseraufnahmefähigkeit	91
3. Chemikalienbeständigkeit	96
Literaturverzeichnis	116

A.

Theoretischer Teil

EINLEITUNG

Die systematische Erforschung der Chemie der Polyester begann 1929 mit den Untersuchungen von W.H. CAROTHERS¹. Seither haben die Polyester in Chemie und Technik der Kunststoffe eine immer grössere Bedeutung erlangt². Unter den linearen Polyestern findet der hochmolekulare Terephthalsäure-glykolester Anwendung als vollsynthetische, hochschmelzende Faser (Terylen, Trevira, Dacron). Abgesehen von diesem Ausnahmefall sind jedoch die linearen Polyester niedrighschmelzende Wachse oder viskose Öle, welche zur Erzielung von brauchbaren Kunststoffeigenschaften erst in höhermolekulare Produkte umgewandelt werden müssen. So ist es z.B. möglich, an die Endgruppen der Polyesterketten Diisocyanate zu addieren, wodurch namentlich gummielastische Stoffe (Vulcollan, Vulcapren) gebildet werden³. Harte und unschmelzbare Kunststoffe (Duroplasten) erhält man dagegen durch Vernetzung. Diese wird bewirkt durch teilweises Einkondensieren trifunktioneller Monomere in den Polyester (Alkydharze) oder durch Mischpolymerisation ungesättigter Polyester mit Vinylverbindungen (besonders Styrol). Gerade die letztere Methode hat seit dem letzten Weltkrieg sehr grosse Bedeutung erlangt. Durch Einlagern von Glasfasergeweben in Polyester-Styrol-Giessharze konnten sehr vielfältig verwendbare neue Kunststoffe erhalten werden⁴.

Eine weitere Möglichkeit zur Vernetzung linearer Polyester wurde 1954 von W. REIMOLD⁵ entwickelt. H. BESTIAN⁶ hatte einige Jahre vorher die Möglichkeit dargelegt, Äthylenimin an reaktive Doppelbindungen zu addieren und die erhaltenen Äthylenimin-Derivate mit den verschiedensten Mitteln zu polymerisieren. W. REIMOLD wandte dieses Verfahren auf ungesättigte Polyester an und erhielt mit Alkylierungsmitteln hochvernetzte harte Produkte. W. SCHÖNTHALER^{7, 8} verbesserte dieses Verfahren zu einer allgemein anwendbaren Methode, nach welcher sich Kunststoffe mit guten Eigenschaften herstellen liessen, und untersuchte dann hauptsächlich den Einfluss der Dicarbonsäure-Komponente auf die Eigenschaften der Reaktionsprodukte. Die vorliegende Arbeit setzt die Untersuchungen W. SCHÖNTHALERS über die Zusammenhänge zwischen der Konstitution der vernetzten Polyester und ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften fort.

I. HERSTELLUNG VON ÄTHYLENIMINOPOLYESTERN

Das Verfahren zur Herstellung von Äthyleniminopolyestern besteht aus folgenden zwei Schritten:

- 1) Polykondensation ungesättigter Dicarbonsäuren mit Dialkoholen zu ungesättigten Polyestern mit alkoholischen Endgruppen;
- 2) Addition von Äthylenimin an die Säurekomponente unter Bildung von Äthyleniminopolyestern.

1. Herstellung ungesättigter Polyester.

Nach W.H. CAROTHERS¹ erhält man Polyester mit alkoholischen Endgruppen allgemein, indem man eine Dicarbonsäure mit einem Überschuss an Dialkohol erhitzt und dabei das Reaktionswasser abdestilliert, wobei man zum Schluss am besten im Vakuum arbeitet.

Hierbei handelt es sich um eine Stufenreaktion. Der Chemismus besteht nach W.W. KORSCHAK⁹ in einem komplizierten System von Gleichgewichtsreaktionen zwischen den Säure- und Alkoholgruppen, wobei jedes Mal stabile Zwischenverbindungen entstehen. Nur durch Abdestillieren des gebildeten Wassers lässt sich das Gleichgewicht zugunsten der weiteren Veresterung verschieben; dies wird begünstigt, indem ein indifferenten Gasstrom (Stickstoff) durchgeleitet und später Vakuum angelegt wird. Das sich bei der Reaktion einstellende Molekulargewicht des Polyesters stellt nur einen Mittelwert dar, da nach dem Entstehungsmechanismus des Polyesters sich in Wirklichkeit ein polymolekulares Gemisch bildet, das sich sogar — etwa durch fraktionierte Kristallisation — in einzelne Fraktionen zerlegen lässt¹⁰. Eine Fraktionierung des Polyesters wird indes in der Praxis nicht durchgeführt, denn die Abweichung vom mittleren Molekulargewicht beträgt nur selten mehr als 20 Prozent¹¹. Beim Polykondensationsprozess verlaufen nämlich neben den zahlreichen Veresterungsreaktionen auch abbauende Umwandlungsreaktionen, denen die längeren Ketten in stärkerem Masse unterworfen sind als die kürzeren. So werden die Ketten nicht nur durch Hydrolyse mit Reaktionswasser, das aus dem Reaktionsmedium noch nicht entfernt ist, leicht wieder abgebaut, sondern vor allem durch Umesterung, die durch die alkoholischen und sauren Endgruppen anderer — kürzerer — Polyester-Molekeln verursacht wird, und durch Umesterung, bei welcher die Polyesterketten nach folgendem Schema miteinander reagieren:



Da diese Reaktionen in erster Linie gegen die längeren Ketten gerichtet sind, führen sie zu einer Verkürzung der langen Ketten und damit gleichzeitig zu einer Verlängerung der kurzen Ketten, woraus schliesslich eine Verringerung der Molekulargewichtsunterschiede zwischen den einzelnen Polyesterketten resultiert.

Es ist möglich, Polyester von bestimmtem mittlerem Molekulargewicht herzustellen, indem man eines der beiden Ausgangsmonomeren, etwa den Dialkohol, im Überschuss zugibt. Dann wird die Veresterungsreaktion beendet, sobald die Dicarbonsäure verbraucht ist und die nicht veresterten Alkoholgruppen an den Kettenenden stehen. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass keine der beiden Ausgangskomponenten flüchtig ist oder Nebenreaktionen eingeht. Die Endgruppen der alkoholischen Polyester-Moleküle bieten die Möglichkeit, das durchschnittliche Molekulargewicht zu ermitteln, indem man diese acetyliert und den Verbrauch des Acetylierungsmittels bestimmt ("Endgruppen-Methode"). In unserem Falle wurden Dialkohol und Dicarbonsäure meist im Molverhältnis 10:9 oder 5:4 zur Reaktion gebracht, so dass Polyester von verhältnismässig niederem Molekulargewicht (bis ca. 3000) gebildet wurden.

Obwohl der Polykondensationsprozess erst mit dem restlosen Verbrauch der einen der beiden Ausgangskomponenten zu Ende ist, verlangsamt sich die Reaktion bereits einige Zeit zuvor ganz erheblich. Die Gründe hierfür können sowohl physikalischer als auch chemischer Natur sein. So erschwert die zunehmende Zähigkeit des Reaktionsgemischs den Austritt des Reaktionswassers; doch dieser Umstand dürfte bei verhältnismässig niedermolekularen Polyestern unter den angewandten Bedingungen (200-220°C) nur eine geringe Rolle spielen. Weit mehr dürfte ins Gewicht fallen, dass einerseits durch die ständige Verringerung der Konzentration der reagierenden Gruppen die Wahrscheinlichkeit für die Wechselwirkung zwischen Säure- und Alkoholgruppen stark abnimmt, während andererseits durch die allmähliche Erschöpfung der freien Säuregruppen, welche ja jede einzelne Veresterungsreaktion katalysieren, auch bei einem Zusammentreffen der reaktionsfähigen Gruppen die Reaktion verlangsamt wird.

In der vorliegenden Arbeit war es nötig, ungesättigte Polyester herzustellen, um eine anschliessende Addition von Äthylenimin zu ermöglichen. Da die Ester der Maleinsäure besonders leicht und in guter Ausbeute Äthylenimin anlagern, wurde als ungesättigte Säurekomponente meist Maleinsäure angewandt. Hierbei muss die Umsetzung mit Dialkoholen unter strengem Ausschluss von Luft geschehen, weil sonst durch Sauerstoff örtliche Polymerisationen des ungesättigten Polyesters eingeleitet werden, was zunächst zu Hautbildungen an der Oberfläche und schliesslich zum Übergang des Polyesters in den "B-Zustand" führen kann^{12,13}. Um dies zu verhindern, wird einerseits durch das Reaktionsgemisch ständig gereinigter Stickstoff durchgeleitet, andererseits zum Polyester-Ansatz ein Polymerisationshemmstoff zugefügt. Der Stickstoffstrom dient zudem noch der Entfernung des Reaktionswassers.

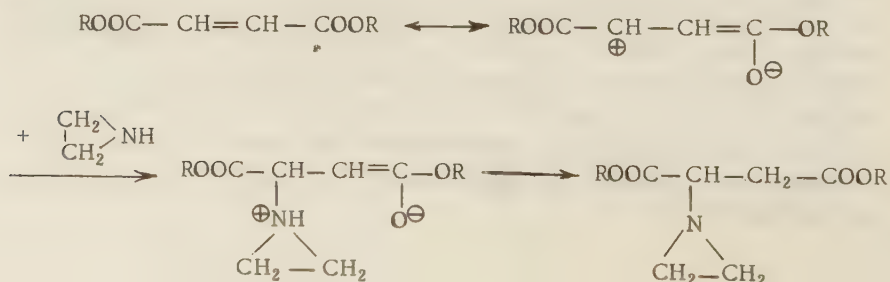
Die Hemmstoffe, unter denen man früher Inhibitoren und Verzögerer unterschied, werden nach G.V. SCHULZ¹⁴ zweckmässig in folgende vier Klassen eingeteilt:

- 1) Abbruchinhibitoren, welche durch Förderung des Kettenabbruchs inhibierend wirken;
- 2) Startinhibitoren, welche die Startreaktion behindern;
- 3) Startabbruchinhibitoren, welche den Start behindern und zugleich die Abbruchreaktion begünstigen;
- 4) Kompensationsinhibitoren, welche zwar durch Förderung des Kettenabbruchs verzögernd wirken, andererseits aber die Startreaktion begünstigen.

In unserem Falle wurde als Hemmstoff Hydrochinon den Polyester-Ansätzen zugefügt, und zwar jeweils etwa 0.02 bis 0.03% der Gewichtsmenge des Ansatzes. An sich ist Hydrochinon als Hemmstoff völlig unwirksam, es verzögert nur in Gegenwart von Sauerstoff^{14,15}. Das hierbei sich bildende p-Benzochinon ist nach G.V. SCHULZ einer der besten Verzögerer. Es gehört jedoch zur Klasse der Kompensationsinhibitoren, d.h. es fördert in gewissem Masse den Start der Polymerisationsreaktion. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang unsere Beobachtung, dass bei Zusatz von viel Hydrochinon (0.2%) die Polyester-Ansätze nach Anlegen von Vakuum in den B-Zustand übergingen, während mit wenig Hydrochinon meist keine Polymerisation eintrat. Ein anderer Hemmstoff, der bei Polyester-Ansätzen wirksam sein kann, ist das Wasser¹⁶. Deshalb ist gegen Ende der Polykondensation, wenn das Reaktionswasser zum allergrössten Teil aus dem Ansatz entfernt ist, die Neigung des Polyesters zur Polymerisation stärker.

2. Addition von Äthylenimin.

Äthylenimin lässt sich in exothermer Reaktion an zahlreiche ungesättigte Verbindungen addieren⁶. Bei Kohlenstoff-Doppelbindungen ist hierfür allerdings Voraussetzung, dass diese elektrophil reagieren, weil sich die Äthylenimin-Molekel mit ihrem freien Elektronenpaar am Stickstoff-Atom an die Doppelbindung anlagert. Bei α , β -ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren und deren Derivaten, also auch bei Polyestern der Maleinsäure, ist dies der Fall:



Der für diese Reaktion verwendete Polyester darf keine sauren Endgruppen enthalten, weil durch Säuren die Polymerisation des Äthylenimin-Ringes eingeleitet wird¹⁷. Es lässt sich freilich auch bei "alkoholischen" Polyestern nicht vermeiden, dass sich an einzelnen Kettenenden Carboxylgruppen befinden. Quantitativ wird dieser Carboxylgehalt festgelegt durch die "Säurezahl"¹⁸; diese entspricht der Anzahl mg KOH, die erforderlich sind, um 1 g des Polyesters zu neutralisieren. Obwohl die Carboxylgruppen vor dem Eintropfen des Äthylenimins mit Triäthylamin neutralisiert werden, darf die Säurezahl nach den Beobachtungen W. SCHÖNTHALERs⁷ einen bestimmten Höchstwert nicht überschreiten; dieser beträgt etwa 20.

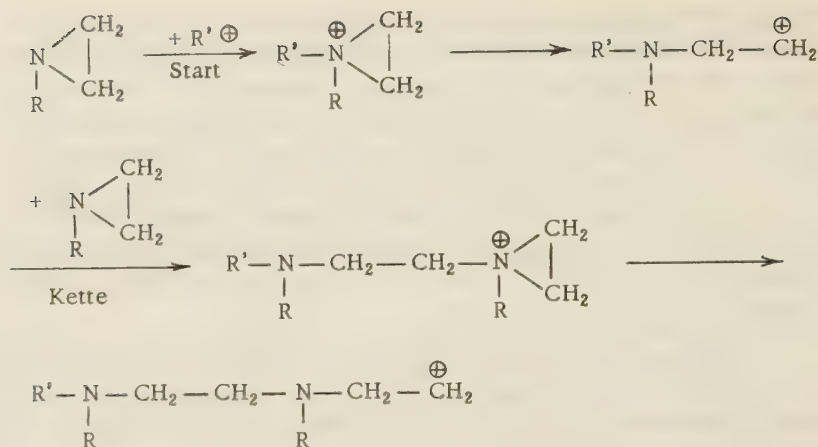
Die Anlagerung von Äthylenimin an die Doppelbindungen ungesättigter Polyester verläuft nicht 100prozentig, aber doch mit guter Ausbeute. Nach der Analyse der polymerisierten Endprodukte zu schliessen, erfolgte die Anlagerung im Durchschnitt zu etwa 90 Prozent.

II. POLYMERISATION VON ÄTHYLENIMINOPOLYESTERN

1. Allgemeines.

Die Äthyleniminopolyester können mit starken Alkylierungsmitteln, etwa dem sehr heftig reagierenden Dimethylsulfat oder den langsamer wirkenden Estern der Benzolsulfonsäure oder der p-Toluolsulfonsäure, wie andere Äthylenimin-Derivate auch, in polymere Produkte umgewandelt werden¹⁹, in denen die einzelnen Polyesterketten miteinander vernetzt sind. Zu diesem Zweck wurde der Äthyleniminopolyester mit einer bestimmten Menge eines langsam wirkenden Starters versetzt, in Formen gegossen, bei 50° langsam gehärtet und schliesslich bei 100° nachgehärtet. Dieses Arbeitsverfahren, das W. SCHÖNTHALER⁸ ausgearbeitet hat, wird als "Standardmethode" bezeichnet und ist in dieser Arbeit immer dann angewendet worden, wenn keine weiteren Angaben gemacht sind.

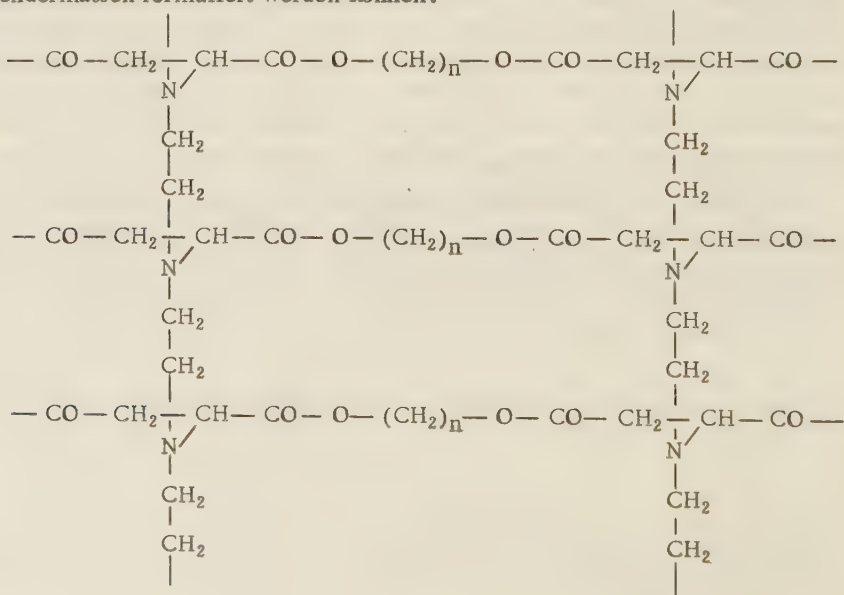
Da die Vernetzung durch Alkylierungsmittel und Säuren ausgelöst wird, handelt es sich um eine kationische Polymerisation. Den Chemismus kann man sich folgendermassen vorstellen^{8,17}:



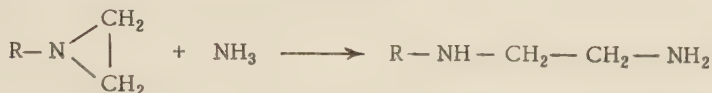
R = Polyesterrest

Der Kettenabbruch wird wohl meist durch das Starter-Anion bewirkt.

Es bilden sich also Polyäthyleniminketten aus, an deren Stickstoffatome die Polyesterreste gebunden sind; die Brücken zwischen den einzelnen Polyesterketten bestehen dabei aus vier Atomen. Da aber jede Polyesterkette mehrere Äthyleniminreste trägt, entstehen zwischen den einzelnen Polyesterketten mehrere Brücken, so dass man hochvernetzte Produkte erhält, die in stark idealisierter Darstellung folgendermassen formuliert werden können:



Aber auch durch nucleophile Agenzien, z.B. Ammoniak oder Amine, kann der Äthylenimin-Ring aufgespalten werden^{6,17}:



Das hierbei entstehende Amin ist in der Lage, erneut mit einem Äthylenimin-Ring unter Ringöffnung zu reagieren; der Vorgang kann sich beliebig oft wiederholen, so dass schliesslich eine lange Polyäthyleniminkette gebildet wird.

Eine solche Polymerisation durch nucleophile Agenzien scheint auch bei Äthyleniminopolyestern möglich zu sein, wenn auch in weitaus geringerem Masse als durch elektrophile Agenzien. Die Stabilität von Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (10:9) wurde jedenfalls nach Zufügen einer bestimmten Menge Zinkoxyd, Natriummethylat, Natriumbutylat oder Tri-n-butyl-amin merklich verringert. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass bei der Herstellung des genannten Äthyleniminopolyesters mit verschiedenen basisch reagierenden Substanzen neutralisiert und von dem betreffenden Neutralisationsmittel ein Überschuss von 0.3 Grammäquivalenten pro 1 Mol des Äthyleniminopolyesters (ca. 1 bis 3 Gew.-%) zugefügt wurde. Lediglich bei dem mit Triäthylamin neutralisierten Produkt wurde der Überschuss gleichzeitig mit dem überschüssigen Äthylenimin wieder entfernt, so dass es also keine basischen Agenzien mehr enthielt; die Beständigkeit dieses Produkts erwies sich gegenüber jenen, welche basische Substanzen im Überschuss enthielten, als wesentlich grösser:

ohne übersch. bas. Agenzien	beständig 16 Tage bei 70°			
mit ZnO	"	8	"	" "
mit CH ₃ ONa	"	2	"	" "
mit C ₄ H ₉ ONa	"	4	"	" "
mit N(C ₄ H ₉) ₃	"	4	"	" "

Will man einen Äthyleniminopolyester gegen eine vorzeitige kationische Polymerisation durch Zusatz basisch reagierender Substanzen stabilisieren, darf man deshalb nur ganz geringe Mengen anwenden, welche nicht mehr zur Auslösung der Polymerisation des Äthyleniminopolyesters ausreichen. So gelang es uns, beim Poly-diglykol-äthyleniminosuccinat (10:9), welches bei der Herstellung durch Triäthylamin neutralisiert worden war, aber keinen Überschuss des Neutralisationsmittels mehr enthielt, durch Zugabe von 0.1 Gew.-% Zinkoxyd oder Natriummethylat die Stabilität etwas zu erhöhen:

ohne Zusatz	beständig 4 Tage bei 80°
mit ZnO	" 7 " " "
mit CH ₃ ONa	" 5 " " "

2. Einfluss des Polymerisationsstarters.

a) Art des Starters.

Die Art des Starters ist von bestimmendem Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Bei Zimmertemperatur verhalten sich die Härtezeiten etwa folgendermassen:

Starter	Härtezeit b. Zimmertemp.
Dimethylsulfat	Sekunden
Diäthylsulfat	Minuten
Di-n-propyl-sulfat	Stunden
Di-n-butyl-sulfat	Stunden
Benzolsulfonsäure-methylester	Minuten
Benzolsulfonsäure-äthylester	Stunden
p-Toluolsulfonsäure-methylester	Minuten
p-Toluolsulfonsäure-äthylester	Stunden
p-Toluolsulfonsäure-isopropylester	Tage
p-Toluolsulfonsäure-n-butylester	Tage

In den allermeisten Fällen wurde in der vorliegenden Arbeit die Vernetzung durch p-Toluolsulfonsäure-isopropylester ausgelöst, welcher unter den angewandten Bedingungen (mehrtägiges Anhängen bei 50°, 24stündiges Nachhängen bei 100°) langsam wirkt und Polymerisationszeiten von mehreren Tagen erfordert. Etwas rascher wirkt der n-Butylester der p-Toluolsulfonsäure. Dies hat aber den Nachteil, dass die gegossenen Proben in den Giessformen beim Härten infolge der durch Schrumpfung auftretenden Spannungen leicht springen können. Noch schneller — innerhalb einiger Stunden — wirkt unter diesen Bedingungen der Äthylester der p-Toluolsulfonsäure. Hier muss der Polyester nach dem Starterzusatz rasch vergossen werden und es bleibt keine Zeit, ihn unmittelbar vor dem Giessen durch Anwenden von Vakuum blasenfrei zu machen. Beim Polymerisieren treten noch leichter als mit n-Butylester Spannungen auf und die Polymerisationswärme wird verhältnismässig rasch frei, so dass mit Äthylester die Vernetzung zweckmässig bei Zimmertemperatur ausgeführt wird. Der Methyl-ester der p-Toluolsulfonsäure wirkt bereits so rasch, dass damit selbst bei Zimmertemperatur kaum brauchbare Giessproben erhalten werden konnten.

Führt man die Vernetzung eines Äthyleniminopolyesters sowohl mit Isopropylester als auch mit n-Butylester durch, beide Male mit gleichen molaren Mengen und unter denselben Temperaturbedingungen, so erhält man Polymerisate, deren Festigkeiten in derselben Grössenordnung liegen. Dies ergibt sich aus folgenden Versuchen:

1) Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (10:9):

	<u>2 Mol-%</u>
Isopropylester	76 kg/cm ²
n-Butylester	76 "

(Anmerkung: 1 Mol-% Starter = 1 Starter-Molekel auf 100 Äthylenimin-Ringe.)

2) Poly-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4):

	<u>2 Mol-%</u>
Isopropylester	239 kg/cm ²
n-Butylester	215 "

3) Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (3:7:9):

	<u>2</u>	<u>5 Mol-%</u>
Isopropylester	259	206 kg/cm ²
n-Butylester	223	226 "

4) Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (7:3:9):

	<u>1</u>	<u>2 Mol-%</u>
Isopropylester	299	295 kg/cm ²
n-Butylester	292	289 "

Ein weiterer Versuch wurde durchgeführt, um den Einfluss von Äthyl- und n-Butylester auf die Festigkeitseigenschaften zu vergleichen. Der betreffende Äthyleniminopolyester — Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (15:14) — wurde nach Zusatz des Starters und Vergiessen jeweils bei Zimmertemperatur gehärtet und später nicht mehr bei höherer Temperatur nachgehärtet. Wegen der grösseren Härtungsgeschwindigkeit lagen die mit Äthylester erzielten Festigkeitswerte annähernd in derselben Grössenordnung wie jene, welche mit Isopropylester bei erhöhter Temperatur erhalten wurden. Dagegen wirkte der n-Butylester bei Zimmertemperatur derart langsam, dass nur eine teilweise Polymerisation eintrat.

Tabelle 1

Zerreissfestigkeit von Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat
(15:14) nach Härtung mit verschiedenen Startern

	1	2	4 Mol-%	Temp.
Isopropylester	53	166	168 kg/cm ²	100°
n-Butylester	-	88	80 "	20°
Äthylester	38	147	- "	20°

Die Ester der Benzolsulfonsäure (BS) wirken ganz ähnlich wie die entsprechenden Ester der p-Toluolsulfonsäure (TS), nur etwas rascher (vgl. Tabellen 4 u. 5). Die Festigkeitswerte, welche durch Polymerisation mit BS-Äthylester und TS-Äthylester erzielt wurden, liegen in derselben Grössenordnung.

Tabelle 2

Zerreissfestigkeit von Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino-
succinat (10:9) nach Härtung mit verschiedenen Startern
bei 20°

	1	2	5	10 Mol-%
BS-Äthylester	-	-	214	163 kg/cm ²
TS-Äthylester	-	-	221	201 "
TS-Methylester	88	192	-	-

Aus Tabelle 2 geht auch hervor, dass Äthyl- und Methylester der p-Toluolsulfonsäure bei genügender Starterkonzentration ganz ähnliche Festigkeitswerte liefern.

Alle diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass unter gleichen Temperaturbedingungen die Variation des Starters keinen oder nur geringen Einfluss auf den Vernetzungsgrad, wohl aber auf die Vernetzungsgeschwindigkeit hat. Bei den langsam wirkenden Startern (n-Butyl- und Isopropylester) ist es zweckmässig, die geringe Polymerisationsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung auszugleichen.

b) Menge des Starters.

Aus dem Chemismus der Polymerisation von Äthylenimin und dessen Derivaten geht hervor, dass sich die Startermolekel an die beiden Enden einer Kette anlagert und dadurch verbraucht wird. Demnach wäre bei Zugabe von sehr wenig Starter zum Äthyleniminopolyester zu erwarten, dass verhältnismässig wenige, dafür aber um so längere Ketten aus den Äthylenimin-Ringen gebildet

werden. Die geringe Festigkeit der so erhaltenen Produkte deutet jedoch darauf hin, dass dabei nur ein Teil der Äthylenimin-Ringe zu Ketten aufgespalten wird, während andere Ringe erhalten bleiben.

Wird dagegen die Polymerisation des Äthyleniminopolyesters durch eine grosse Startermenge ausgelöst, so entstehen viele, aber im Durchschnitt kurze Ketten. Wegen der geringen Anzahl vernetzender Bindungen sind die Festigkeitseigenschaften eines solchen Polymerisats schlechter. Gleichzeitig verursacht die beträchtliche Raumerfüllung der zahlreichen Sulfonat-Reste, welche durch Kettenabbruch an die Kettenenden eingebaut werden, ein Auseinanderschieben der Polyester-Ketten und damit eine gewisse Verringerung der Festigkeit. Es ist aber auch möglich, dass sich nicht die gesamte zugesetzte Startermenge an der Polymerisation beteiligt. Dann weist das vernetzte Produkt zwar längere Ketten auf, doch kann der zunächst unverändert gebliebene Starter — mindestens beim Nachhärten — zur Alkylierung der tertiären Aminogruppen führen; die entstehenden quaternären Ammoniumsalze können wegen ihrer Raumerfüllung und ihrer Ionenladungen wiederum festigkeitsverringend wirken.

Es kommt also darauf an, die Startermenge so zu wählen, dass einerseits innerhalb einer gewissen Zeit eine annähernd vollständige Polymerisation des Äthyleniminopolyesters ermöglicht wird, andererseits die entstehenden Ketten nicht zu kurz werden und der Starter durch die Polymerisation vollkommen verbraucht wird. Dann ist zu erwarten, dass die Festigkeit ihren Maximalwert erreicht. Bei unseren Harzen lag diese optimale Starterkonzentration um 1 bis 5 Molprozent.

Besonders hohe Starterzusätze sind erforderlich bei Äthyleniminopolyestern, bei denen der Abstand zwischen den einzelnen Äthylenimin-Ringen verhältnismässig gross ist; dies trifft namentlich dann zu, wenn die Polyester-Molekel zum Teil gesättigte, nicht additionsfähige Dicarbonsäuren eingebaut enthält.

Die Viskosität des Äthyleniminopolyesters hat ebenfalls einen gewissen Einfluss auf die zur vollständigen Aushärtung nötige Startermenge, da in einem zähflüssigen Medium die Beweglichkeit der Startermolekeln und der Äthylenimin-Gruppen eingeschränkt ist. Besonders zähflüssig ist z.B. das Poly-glykol-äthyleniminosuccinat (10:9). Dieses war bei Zusatz von 1 Mol-% TS-Isopropylester nach 6 Tagen bei 50° nur wenig polymerisiert und die Probekörper liessen sich kaum ohne Beschädigung aus den Giessformen entfernen. Erst von 2 Mol-% an konnten feste Produkte gewonnen werden. Die Polymerisationsdauer war aber infolge der grossen Zähigkeit auch hier wesentlich länger als bei weniger zähen Äthyleniminopolyestern.

Auch langkettige Alkylverzweigungen in der Polyester-Molekel wirken sich auf die Beweglichkeit der Startermolekeln hemmend aus, so dass höhere Starter-

mengen nötig sind als bei den entsprechenden unverzweigten Polyestern. Ersetzt man im Poly-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4) die Diol-Komponente durch verzweigte 1,3-Diole, so ändert sich die optimale Starterkonzentration (TS-Isopropylester) folgendermassen:

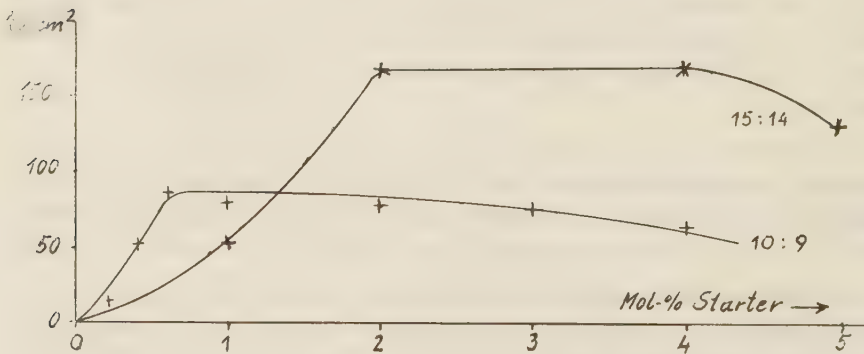
Propandiol-(1,3)	1 Mol-%
1,2-Dimethyl-3-n-propyl-propandiol-(1,3)	2 "
2-Äthyl-2-n-butyl-propandiol-(1,3)	5-10 "

Der Einfluss der Starterkonzentration auf die Festigkeit des Produkts wurde an den Triglykol-Harzen unter Verwendung von TS-Isopropylester näher untersucht.

Tabelle 3

Zerreissfestigkeit zweier Poly-triglykol-äthyleniminosuccinate nach Vernetzung mit verschiedenen Mengen TS-Isopropylester

	0.2	0.4	0.6	1	2	3	4	5	Mol-% Starter
Molverh. 10:9	15	52	85	79	76	74	63	-	kg/cm ²
" 15:14	-	-	-	53	166	-	168	127	



Abhängigkeit der Festigkeit zweier Triglykol-Harze von der Startermenge

Auffallend ist, dass die günstigste Startermenge meist nicht auf einen bestimmten Prozentsatz beschränkt ist, sondern sich über einen grösseren Bereich erstreckt.

3. Einfluss der Polymerisationstemperatur.

Die meisten unserer Probekörper wurden hergestellt durch Vergießen mit TS-Isopropylester als Starter, mehrtägiges Härten bei 50° und 24stündiges Nachhärten bei 100°. Dabei diente das Nachhärten bei 100° nur zur Gewährleistung einer möglichst vollständigen Aushärtung. Einige Versuche, bei denen die Festigkeitswerte von nachgehärteten und nicht nachgehärteten Proben verglichen wurden, lassen erkennen, dass diese Massnahme — mindestens in diesen Fällen — nicht erforderlich war:

1) Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (10:9):

nachgehärtet	220 kg/cm ²
nicht nachgehärtet	209 "

2) Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (7:3:9):

nachgehärtet	293 kg/cm ²
nicht nachgehärtet	310 "

3) Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (5:5:9):

nachgehärtet	248 kg/cm ²
nicht nachgehärtet	248 "

Bei Zimmertemperatur ist eine Härtung mit TS-Isopropyl- oder TS-n-Butylester nicht möglich, weil die Polymerisationsgeschwindigkeit viel zu gering ist. Man muss deshalb rascher wirkende Starter — die Äthyl- oder Methylester der Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure — einsetzen, um eine "Kalthärtung"²⁰ zu erreichen.

Die Möglichkeit einer Kalthärtung kann für eine spätere technische Verwendung der Äthyleniminopolyester von Bedeutung sein. In der Technik erlauben kalthärtende Kunstharze häufig eine sehr viel bequemere Verarbeitung, was z.B. bei der Lackierung und Verleimung von Holz sehr erwünscht ist. Deswegen sind bei den gebräuchlichsten Harzen neben den warmhärtenden in zunehmendem Masse auch kalthärtende Typen entwickelt worden, besonders bei den Phenol-, Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Harzen, Polyurethanen, Epoxydharzen und Polyester-Styrol-Harzen. Dabei nimmt man in Kauf, dass kaltgehärtete Harze die Festigkeit und chemische Beständigkeit der warmgehärteten Produkte nicht ganz erreichen.

Unter den von uns hergestellten Äthylenimonopolyestern sind nur die weniger viskosen für eine Kalthärtung geeignet, so die aus Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Diglykol und Triglykol sowie einige Mischester. Die übrigen sind wegen ihrer zu hohen Viskosität bei Zimmertemperatur nicht mehr zu verarbeiten.

Die Kalthärtung von Äthyleniminopolyestern mit den oben erwähnten Sulfonsäureestern stellt eine bequeme Möglichkeit dar, den Polymerisationsverlauf näher zu beobachten. Nach dem äusseren Erscheinungsbild des Harzes unterscheiden wir dabei folgende Stufen der Härtung:

- 1) Ausgangsstufe: viskos-flüssig;
- 2) gallertig (Oberfläche kaum mehr oder nicht mehr fadenziehend);
- 3) sulzig (nicht mehr klebrig, mit dem Spatel leicht in Brocken teilbar);
- 4) angehärtet (so weit formbeständig, dass die Masse aus der Giessform entfernt werden kann);
- 5) Endstufe: in den meisten Fällen hart und spröde.

Die Übergänge zwischen den einzelnen Stufen sind jedoch sehr fließend und lassen sich nicht genau festlegen. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, untersuchten wir den Härtungsverlauf immer unter gleichen Bedingungen (Beschreibung der Versuche S. 70).

Bei der Kalthärtung mit BS- und TS-Äthylester wird die Polymerisationswärme so langsam frei, dass so gut wie keine Erwärmung des Polyesters auftritt.

Tabelle 4

Verlauf der Kalthärtung mit BS- und TS-Äthylester:

Zeit (in Stunden), nach der die Härtungsstufen 2 bis 4 erreicht werden.

1) Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (10:9).

Mol-% Starter	Härtungs- stufe	BS- Äthylester	TS- Äthylester
3	2	5 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{1}{2}$
	3	10	18
	4	17	
5	2	2	2
	3	6	10
	4	10	16
10	2	1 $\frac{1}{4}$	1 $\frac{1}{4}$
	3	2	3
	4	3	11

2) Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat
(3,5 : 1,5 : 4)

Mol-% Starter	Härtungs- stufe	BS- Äthylester	TS- Äthylester
10	2	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
	3	1	$2\frac{3}{4}$
	4	$2\frac{3}{4}$	6

In allen Fällen dauert die vollkommene Aushärtung der Produkte noch mehrere Tage, wie z.B. an der Zerreißfestigkeit von Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (10:9), gehärtet mit 10 Mol-% BS-Äthylester bei 20°, verfolgt wurde:

nach 5 Std.	35 kg/cm ²
24 "	66 "
3 Tagen	175 "
7 "	164 "
19 "	163 "

Beim Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (10:9) stimmen die durch Kalthärtung mit BS- oder TS-Äthylester erzielten Festigkeits- und Härte-
werte mit denen, welche durch Härtung mit TS-Isopropylester in der Wärme er-
halten wurden, etwa überein:

	Festigk. kg/cm ²	Härte kg/cm ²
Kalthärtung mit 5 Mol-% TS-Äthylester	221	815
" " 5 " BS-Äthylester	214	870
Warmhärtung " 5 " TS-Isopropylester	202	910

Beim Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat
(3,5 : 1,5 : 4) dagegen sind die kaltgehärteten Produkte gegenüber den warmge-
härteten von geringerer Härte, aber von höherer Zerreißfestigkeit:

	Festigk. kg/cm ²	Härte kg/cm ²
Kalthärtung mit 5 Mol-% TS-Äthylester	263	1070
" " 5 " BS-Äthylester	291	1130
Warmhärtung " 5 " TS-Isopropylester	210	1210

Die niedrigeren Härte­werte deuten darauf hin, dass das Harz bei Zimmertempera­tur nicht vollständig aushärtet. Die nicht polymerisierten Anteile wirken dann als Weichmacher und setzen die Sprödigkeit des gehärteten Produkts herab. Viele Beobachtungen sprechen dafür, dass die hohe Sprödigkeit der warmge­härteten Pro­dukte in vielen Fällen die Messung des tatsächlichen Festigkeitswertes verhindert, da die Probekörper nicht erst bei Erreichen der Festigkeitsgrenze reißen, sondern bereits früher infolge von Störungen, z.B. seitlichen Spannungen, die beim Ein­spannen der Probekörper in die Zerreißmaschine unvermeidlich sind. Die Sprödig­keit hängt wesentlich davon ab, inwieweit der beanspruchte Körper die an den Stör­stellen sich entwickelnden Spannungsspitzen durch Platzwechsel abzubauen imstan­de ist. Bei "weichgemachten" Körpern ist dies leichter möglich, so dass durch Weichmachung spröder Stoffe eine Festigkeitssteigerung erreicht werden kann²¹. Zu dieser Erklärung passt, dass wir auch bei einigen anderen sehr spröden Harzen durch Weichmachung eine Festigkeitserhöhung erzielen konnten.

Im Gegensatz zu den Äthylestern wird bei der Kalthärtung mit Methylestern bei nicht zu geringer Starterkonzentration eine erhebliche Wärmemenge frei, so dass im strengen Sinn von einer "Kalthärtung" nicht mehr die Rede sein kann. Die Produkte sind deshalb bei Anwendung einer genügend grossen Startermenge nach Überschreiten der maximalen Temperatur vollständig ausgehärtet; ledig­lich bei Anwendung von 1 oder 1,5 Mol-% Starter ist dies nicht der Fall. (Durchführung der Versuche s. S. 70).

Tabelle 5

Verlauf der Kalthärtung mit BS- und TS-Methylester:

Angabe der Zeit, nach der die einzelnen Härtungsstufen erreicht werden, ferner der Temperatur am Beginn jeder Härtungsstufe sowie der während des Härtungsverlaufs auftretenden Maximaltemperatur.

1) Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (10:9).

Mol-% Starter	Härtungs- stufe	BS-Methylester		TS-Methylester	
		Zeit (Min.)	Temp. (°C)	Zeit (Min.)	Temp. (°C)
1	1	0	27	0	25
	2	18	29	23	25
	3	30	30	54	28
	4	60	29	65 120	29 28
1.5	1	0	22	0	25
	2	10	25	16	28
	3	15	29	23	29
	4	22 25	50 48	39 45	44 42

Mol-% Starter	Härtungs- stufe	BS-Methylester		TS-Methylester	
		Zeit (Min.)	Temp. (°C)	Zeit (Min.)	Temp. (°C)
2	1	0	28	0	25
	2	6	34	11	27
	3	7	36	14	29
	4	9	56	20	59
	5	11	108	23	100
3	1	0	28	0	25
	2	3	35	5	31
	3	4	40	7	37
	5	6	124	9	128
5	1	0	24	0	22
	2	1	27	3	25
	3	4	42	7	31
	5	5	130	9	129
10	1	0	24	0	22
	2	1	30	2	27
	3	2	42	4	55
	5	3	131	5	135

2) Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat
(3,5 : 1,5 : 4).

		BS-Methylester		TS-Methylester	
		Zeit (Min.)	Temp. (°C)	Zeit (Min.)	Temp. (°C)
1	1	0	21	0	22
	2	20	30	30	32
		38	35	33	33
	3	40	35	45	31
	4	70	26	70	26
1.5	1	0	21	0	22
	2	7	26	15	26
	3	17	31	26	30
		30	50	42	51
	4	50	30	60	35

Mol-% Starter	Härtungs- stufe	BS-Methylester		TS-Methylester	
		Zeit (Min.)	Temp. (°C)	Zeit (Min.)	Temp. (°C)
2	1	0	25	0	24
	2	5	32	9	28
	3	8	38	15	35
	4	10	60	19	66
	5	12	118	22	97
3	1	0	20	0	20
	2	3	26	6	26
	3	7	39	11	33
	5	9	120	15	118
5	1	0	22	0	22
	2	2	30	2	28
	3	3 1/2	50	5 1/2	50
	5	5	136	7	130
10	1	0	23	0	22
	2	1	33	1	30
	3	1 1/2	50	2	50
	5	2 1/2	150	3 1/2	138

Für die Praxis eignet sich die Kalthärtung mit Methylestern nicht, weil sie zu rasch nach dem Einrühren des Starters einsetzt und deshalb zum Giessen zu wenig Zeit lässt.

III. VERGLEICH DER EIGENSCHAFTEN VERNETZTER ÄTHYLENIMINOPOLYESTER

Die aus den Äthyleniminopolyestern gegossenen Probekörper wurden nach dem Aushärten auf Zerreißfestigkeit, Schlagzähigkeit, Härte und Beständigkeit gegenüber Wasser und Chemikalien geprüft. Dabei ergab sich, dass die Eigenschaften der Polymerisate weitgehend durch das Molekulargewicht des Polyesters und die Struktur der Dialkohol- und Dicarbonsäure-Komponente bestimmt wird. (Bei den im folgenden angegebenen Zahlenwerten handelt es sich stets um Durchschnittswerte von Proben, die mit TS-Isopropylester unter den oben angegebenen Standardbedingungen polymerisiert wurden.)

1. Einfluss des Molekulargewichts des Polyesters

Wie bereits erwähnt, lässt sich durch ein bestimmtes Molverhältnis der Ausgangsmonomeren die Grössenordnung des Molekulargewichts des darzustellenden Polyesters vorausbestimmen. Auf diese Weise ist es ohne weiteres möglich, aus gleichen Ausgangsstoffen Polyester verschiedenen Molekulargewichts herzustellen. Dabei ist zu erwarten, dass der höhermolekulare Polyester durch die Vernetzung mittels Äthylenimins ein Produkt von höherer Zerreissfestigkeit und Härte ergibt als der niedrigermolekulare, da er eine grössere Anzahl homöopolarer Bindungen aufweist und dadurch eine noch durchgreifendere Vernetzung ermöglicht. Wir erhielten folgende Ergebnisse:

Tabelle 6

Zerreissfestigkeit und Brinell-Härte vernetzter Äthyleniminopolyester
in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Ausgangsstoffe

Diol-Komponente	Festigkeit (kg/cm ²)				Härte (kg/cm ²)			
	5:4	10:9	15:14	20:19	5:4	10:9	15:14	20:19
Glykol	539	(402)	-	-	940	1265	-	-
Diglykol	384	515	-	-	880	910	-	-
Triglykol	-	77	177	-	-	245	320	-
Propanidiol-(1,2)	489	(450)	-	-	1280	1295	-	-
Propandiol-(1,3)	351	(273)	-	-	910	1220	-	-
Butandiol-(1,3)	338	412	-	(386)	1040	1380	-	1250
Butandiol-(1,4)	218	346	-	-	860	1155	-	-
Pentandiol-(1,5)	215	(220)	(203)	-	580	920	980	-
Hexandiol-(1,6)	140	215	-	-	280	670	-	-

Um die Beurteilung unserer Festigkeits- und Härtewerte zu erleichtern, sind in der umstehenden Zusammenstellung die entsprechenden Vergleichswerte bekannter Kunst- und Werkstoffe aufgeführt^{22,23,24,25}:

	Festigk. kg/cm ²	Härte (60 s.) kg/cm ²
Phenolpressharz, füllstofffrei	550	1900
Harnstoffharz-Pressmasse	250	1500
Melaminharz-Pressmasse	500	1800
Kunsthorn	900	1100
Anilinharz	700	1250
Polyester-Harz	500 - 600	
Polyester mit Glasseidenmatte	1400-2100	
Polyester mit Glasseidengewebe	1800-3500	
Polyester mit Glasseidensträngen	8400	
Acetylcellulose	300 - 800	500 - 800
Zelluloid	600 - 700	650 - 750
Polyamid, ungereckt	750	1150
Polyurethan	400 - 550	700
Polystyrol	300 - 500	1300
Polyäthylen (Niederdruck)	230	300
Polyäthylen (Hochdruck)	180	100
PVC.	500	1000
Polymethacrylsäureester	670 - 750	1550-1700
Polyisobutylen (Oppanol B 200)	60	
Hartgummi (Ebonit)	700	
Weichgummi	75- 120	
Fichtenholz, in der Faserrichtung	700	
Fichtenholz, senkrecht zur Faserrichtung	25	
Gusseisen, unbehandelt	1200	
Konstruktionsstahl	7000-8400	
Aluminium	790	
Elektroporzellan	400	
Normales Glas	1000	

Die in Tabelle 6 eingeklammerten Festigkeitswerte stimmen nicht mit unseren Erwartungen überein, sondern liegen zu tief. Wir führen das auf die erhöhte Sprödigkeit der höhermolekularen Harze zurück.

Die Sprödigkeit bei markomolekularen Stoffen hängt eng zusammen mit der Struktur^{21, 26}. Bei Linearpolymeren, bei denen zwischen den einzelnen Ketten nur schwache Nebenvalenzkräfte bestehen, sind die einzelnen Ketten beweglich ("Makro-Brownsche Bewegung"), so dass der Stoff bei mechanischer Beanspruchung die an den Fehlbaustellen sich entwickelnden Spannungsspitzen durch

Platzwechsel ohne weiteres überwinden und auf die Umgebung verteilen kann. Durch Verstärken der Nebenvalenzbindungen zwischen den einzelnen Ketten wird die Beweglichkeit herabgesetzt. Eine homöopolare Vernetzung der Ketten führt bei Stoffen mit nur wenig Vernetzungsstellen zu einer weiteren Verminderung der Beweglichkeit, während bei Vorhandensein von zahlreichen Vernetzungsstellen (wie bei den von uns hergestellten Produkten) die Makro-Brownsche Bewegung überhaupt unterbrochen wird; beweglich sind dann nur mehr einzelne Molekülgruppen ("Mikro-Brownsche Bewegung"). Je stärker die Vernetzung ist, um so weniger kann das Material den bei einer örtlich begrenzten mechanischen Belastung auftretenden Spannungen ausweichen, um so mehr nimmt also die Sprödigkeit zu und da bei Erhöhung des Molekulargewichts der einzelnen Polyesterketten der Vernetzungsgrad verstärkt wird, ist auch dies mit einer Zunahme der Sprödigkeit verbunden.

Zur Beurteilung der Sprödigkeit von Kunststoffen dient meist die Prüfung der Schlagzähigkeit²⁷. Hierunter versteht man die Arbeit, welche zum Zerschlagen eines Prüfkörpers aufgewendet werden muss, bezogen auf den Probenquerschnitt. Man ermittelt sie mit Hilfe von Pendelschlagwerken, unter denen sich das von Schob-Nitsche-Salewski entwickelte Dynstat-Gerät für unsere Zwecke besonders eignet, da es nur sehr kleine Prüfkörper erfordert²⁸. Der Wert der Schlagzähigkeit liegt bei ungefüllten vernetzten Kunststoffen, wie sie unsere Harze darstellen, meist sehr niedrig, wie aus der folgenden Zusammenstellung von Vergleichsstoffen hervorgeht^{24,29,30}:

Phenolpressharz, füllstofffrei	5 - 10
Phenolharz-Pressmasse	3,5- 25
Harnstoffharz-Pressmasse	5
Melaminharz-Pressmasse	7
Kunsthorn	30
Anilinharz	20
Polyester-Harz	5
Polyester, glasfaserverstärkt	300 -500
Polymethacrylsäureester	18 - 25
Acetylcellulose	8 - 30
Vulkanfiber	170
Zelluloid	100 -200
Fichtenholz	50
Hartgummi (Ebonit)	15 - 50
Gusseisen, unbehandelt	10 - 15
Baustahl	700
Aluminium	700
Elektroporzellan	2

Die Schlagzähigkeit der vernetzten Äthyleniminopolyester liegt etwa in der Grössenordnung der Phenol-, Harnstoff- und Melaminharze sowie der styrol- vernetzten Polyester-Harze.

Tabelle 7

Schlagzähigkeit ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$) vernetzter Äthyleniminopolyester in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Ausgangsstoffe

Diol- Komponente	5:4	10:9	15:14	20:19
Glykol	6.9	6.5	-	-
Diglykol	8.5	8.0	-	-
Triglykol	-	8.5	8.5	-
Propandiol-(1,2)	4.4	4.4	-	-
Propandiol-(1,3)	4.4	4.6	-	-
Butandiol-(1,3)	6.0	5.0	-	3.5
Butandiol-(1,4)	5.6	4.7	-	-
Pentandiol-(1,5)	4.0	3.8	3.6	-
Hexandiol-(1,6)	3.7	3.7	-	-

Aus Tabelle 7 geht hervor, dass die meist schon nicht sehr hohe Schlagzähigkeit der aufgeführten Harze durch Erhöhung des Molekulargewichts häufig noch verringert wird.

Die Erhöhung des Molekulargewichts führt ferner zu einer Verbesserung der chemischen Eigenschaften des vernetzten Produkts. Wir untersuchten das Verhalten unserer Produkte jeweils gegenüber folgenden Reagenzien und Lösungsmitteln:

Salzsäure	20%
Salzsäure	5%
Essigsäure	8%
Natronlauge	20%
Natronlauge	5%
Alkohol,	
Aceton,	
Petroläther,	
Benzol,	
Tetrachlorkohlenstoff.	

Dabei zeigte sich, dass das Verhalten der vernetzten Harze aus gleichen Ausgangsstoffen bei verschiedenen Molekulargewichten der unvernetzten Polyester keine prinzipiellen Unterschiede aufweist; nur erfolgt die Einwirkung bei höher-

molekularen Harzen langsamer als bei niedermolekularen (s. Tabellen S. 96 ff.).

Ausserdem prüften wir das Wasseraufnahmevermögen der einzelnen Harze, indem wir auf Probekörper gleicher Oberfläche 7 Tage lang bei Zimmertemperatur Wasser einwirken liessen und die prozentualen Gewichtszunahmen bestimmten.

Tabelle 8

Wasseraufnahme (Gew.-% nach 7 Tagen b. 20°) von Probekörpern gleicher Oberfläche (16 cm²) in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Ausgangsstoffe

Diol-Komponente	5:4	10:9	15:14	20:19
Glykol	z.	2.8	-	-
Diglykol	7.1	3.0	-	-
Triglykol	-	14.2	13.2	-
Propandiol-(1,2)	4.4	1.9	-	-
Propandiol-(1,3)	1.2	1.4	-	-
Butandiol-(1,3)	1.2	1.2	-	0.9
Butandiol-(1,4)	1.3	1.1	-	-
Pentandiol-(1,5)	1.5	1.2	1.1	-
Hexandiol-(1,6)	1.4	0.8	-	-

z. = zerfallen

Tabelle 8 lässt deutlich die Zunahme der Beständigkeit gegenüber Wasser bei Erhöhung des Molekulargewichts erkennen. Doch dürfte es sich auch hier nicht um prinzipielle Unterschiede handeln, sondern lediglich um Unterschiede in der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme.

2. Einfluss der Dialkohol-Komponente.

a) Kettenlänge.

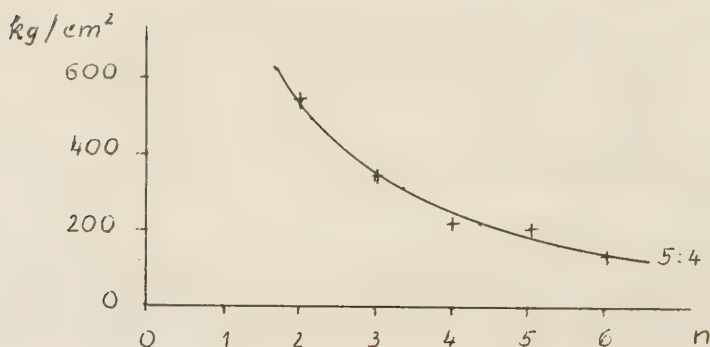
Die Kettenlänge des Dialkohols ist von massgeblichem Einfluss auf den Abstand der einzelnen Vernetzungsstellen untereinander. Je mehr C-Atome die Diol-Molekel zwischen den beiden Alkoholgruppen aufweist, um so weiter werden die Vernetzungsstellen auseinandergeschoben. Für vernetzte Produkte aus Glykol, bei denen die Vernetzungsstellen sehr nah benachbart sind, ist deshalb eine sehr hohe Festigkeit zu erwarten, während bei Produkten aus Hexandiol-(1,6) wegen der verhältnismässig wenigen Vernetzungsstellen die Festigkeit wesentlich geringer sein muss. Entsprechendes gilt für die Härte.

Tabelle 9

Mechanische Eigenschaften vernetzter Äthyleniminopolyester
des Molverhältnisses 5:4
in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Diol-Komponente

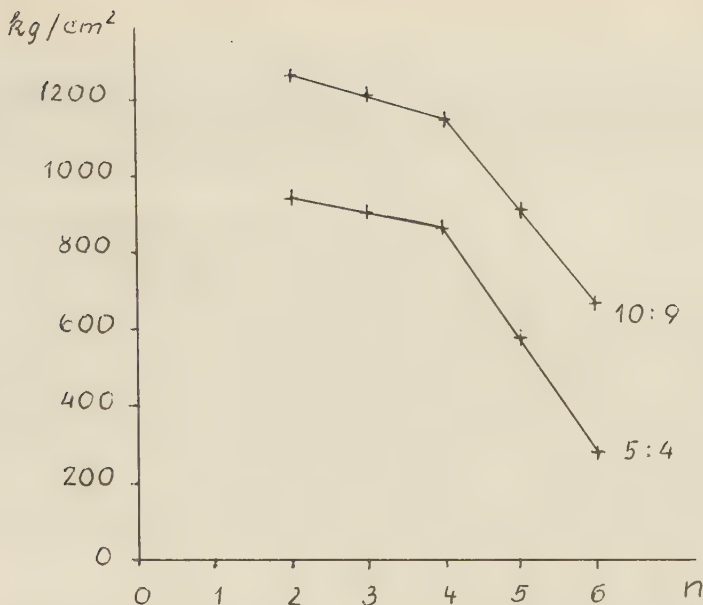
Diol-Komponente	n	Festigk. kg/cm ²	Härte kg/cm ²	Schlag- zähigkeit kg·cm/cm ²
Glykol	2	539	940	6.9
Propandiol-(1,3)	3	351	910	4.4
Butandiol-(1,4)	4	218	870	5.6
Pentandiol-(1,5)	5	215	580	4.0
Hexandiol-(1,6)	6	140	280	3.7

n = Zahl der C-Atome zwischen den OH-Gruppen des Diols



Abhängigkeit der Festigkeit von der Kettenlänge der Diol-Molekel

(Wegen der Störung der Festigkeitsprüfung durch die Sprödigkeit ist es für das Molverhältnis 10:9 der Ausgangskomponenten nicht möglich, eine derartige Kurve aufzustellen.)



Abhängigkeit der Härte von der Kettenlänge der Diol-Molekel

Auffallend ist, dass die Schlagzähigkeit vom Glykol- zum Hexandiol-(1,6)-Harz hin abnimmt, obwohl doch gerade für das stärker vernetzte Glykol-Produkt eine höhere Sprödigkeit zu erwarten wäre als für das weit weniger stark vernetzte Hexandiol-(1,6)-Produkt. Vielleicht hängt dieses Ergebnis mit der Tatsache zusammen, dass die Schlagzähigkeit eine recht komplizierte Grösse darstellt, welche sich zusammensetzt aus verschiedenen Energiebeträgen, nämlich je einem Anteil zur Einleitung des Bruches, zur Ausbildung der Bruchfläche, zur plastischen Verformung des Prüfkörpers, zum Fortschleudern der Bruchstücke und dem Energieverlust durch Reibung und Vibration des Schlagwerks³¹. Diese einzelnen Energiebeträge werden von der Zusammensetzung der Harze zweifellos in verschiedener Weise beeinflusst. Beim spröden Glykol-Harz dürfte die Energie zur Einleitung des Bruches gering und die zur Ausbildung der Bruchfläche gross sein, während beim flexibleren Hexandiol-(1,6)-Harz die Verhältnisse wohl umgekehrt liegen dürften. Vielleicht würde die Ermittlung der Kerbschlagzähigkeit, welche ebenfalls häufig zur Beurteilung der Sprödigkeit von Kunststoffen herangezogen wird, übersichtlichere Ergebnisse liefern.

Von grossem Einfluss ist die Kettenlänge der Diol-Komponente auch auf die Beständigkeit der vernetzten Produkte gegen die Einwirkung von Wasser und chemischen Reagenzien.

Tabelle 10

Wasseraufnahme (in 7 Tagen b. 20°) und chemische Beständigkeit vernetzter Äthyleniminopolyester des Molverhältnisses 5:4 in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Diol-Komponente

Diol-Komponente	n	H ₂ O-Aufn. Gew.-%	Chemikalien-Beständigkeit					
			HCl 20%	HCl 5%	HOAc 8%	NaOH 20%	NaOH 5%	CCl ₄
Glykol	2	z.	--	--	--	---	---	---
Propandiol-(1,3)	3	1.2	+	+++	+++	+++	+++	+++
Butandiol-(1,4)	4	1.2	-	-	+++	+	+	+++
Pentandiol-(1,5)	5	1.5	+	+++	+++	+++	+++	+++
Hexandiol-(1,6)	6	1.4	+	+++	+++	+	+++	-

Zeichenerklärung:

- +++ völlig unverändert
- ++ schwach angegriffen
- + zum kl. Teil angelöst od. zerfallen
- in grosse Bruchstücke zerfallen
- völlig in kleine Teile zerfallen
- völlig aufgelöst
- z. = zerfällt

nach 4 Wochen

Beim Glykol-Harz führt die geringe Anzahl von CH₂-Gruppen zu einer starken Ausprägung des hydrophilen Charakters, weshalb es der Einwirkung von Wasser, Säuren und Alkali leicht zugänglich ist, während das Propandiol-(1,3)-Harz ausgesprochen hydrophoben Charakter zeigt. Verlängert man nun die Diol-Molekel durch Einführen weiterer CH₂-Gruppen, so überlagern sich zwei Effekte: einerseits wird wegen der grösseren Anzahl von CH₂-Gruppen der hydrophobe Charakter verstärkt, andererseits wird die Vernetzung wesentlich weitmaschiger, wodurch es Fremdmolekeln ermöglicht wird, leichter in das vernetzte Harz einzudringen. So ist das Hexandiol-(1,6)-Harz im Gegensatz zu den anderen Harzen der Tabelle 10 gegenüber Tetrachlorkohlenstoff bereits sehr instabil. Das lässt darauf schliessen, dass für das Eindringen der voluminösen Tetrachlorkohlenstoff-Molekeln ein möglichst grosser Abstand der Vernetzungsstellen massgeblich ist.

In Tabelle 10 fällt das Butandiol-(1,4)-Harz im Verhalten gegen Säuren und Basen aus der Reihe, obwohl es nach Festigkeit, Härte und Wasserbeständigkeit durchaus in die Reihe passt. Dies hängt wohl mit Schwierigkeiten bei der Her-

stellung des Polyesters zusammen; 1,4-Diole sind nämlich allgemein sehr schwierig zu verestern, da sie unter Säurekatalyse leicht Wasser abgespalten und in Tetrahydrofuran-Derivate übergehen³². Um das gewünschte Molverhältnis der Ausgangskomponenten zu erhalten, muss deshalb das 1,4-Diol in einem Überschuss angewendet werden, welcher der Menge des abdestillierenden Tetrahydrofurans entspricht.

b) Sauerstoff-Brücken.

Ersetzt man in einer Dialkohol-Molekel einzelne CH_2 -Gruppen durch ätherartige Sauerstoff-Brücken, so ist zu erwarten, dass im vernetzten Polyester-Gerüst neben den homöopolaren Vernetzungsstellen wegen der Polarität des Sauerstoffs noch zusätzliche Nebenvalenzbindungen wirksam werden, die sich festigkeitssteigernd auswirken können. Wir untersuchten dies näher am Beispiel des Diglykols, welches aus dem Pentandiol-(1,5) durch Substitution der dritten CH_2 -Gruppe durch eine Sauerstoff-Brücke entstanden zu denken ist.

Tabelle 11

Zerreissfestigkeit und Schlagzähigkeit vernetzter Äthyleniminopolyester bei Einführung einer Sauerstoff-Brücke in die Diol-Komponente

Diol-Komponente	Festigk. kg/cm^2		Schlagzähigk. $\text{kg} \cdot \text{cm/cm}^2$	
	5:4	10:9	5:4	10:9
Pentandiol-(1,5)	215	220	4.0	3.8
Diglykol	384	515	8.5	8.0

Wie aus Tabelle 11 hervorgeht, hat in dem untersuchten Fall die Substitution einer CH_2 -Gruppe durch eine Sauerstoff-Brücke tatsächlich eine beträchtliche Erhöhung der Festigkeit zur Folge. Gleichzeitig wird auch die Schlagzähigkeit stark erhöht, was darauf hindeutet, dass die Sauerstoff-Brücken in der vernetzten Makromolekel eine verstärkte Mikro-Brownsche Bewegung zulassen.

Es war uns leider nicht möglich, diese Verhältnisse auch am Beispiel des Triglykols, welches 2 Sauerstoff-Brücken enthält, in gleicher Weise zu untersuchen, da der entsprechende Dialkohol gleicher Kettenlänge, Octandiol-(1,8), nicht zugänglich war. Die geringe Festigkeit des Triglykol-Harzes vom Molverhältnis 10:9 lässt jedoch erkennen, dass in diesem Falle die festigkeitssteigernde Wirkung der Sauerstoff-Brücken wegen der grossen Kettenlänge des Triglykol-Moleküls und des damit verbundenen weiten Abstandes der Vernetzungsstellen nicht zur Auswirkung kommt. Die Mikro-Brownsche Bewegung wird

dagegen anscheinend auch im Triglykol-Harz durch die Sauerstoff-Brücken verstärkt, wie der verhältnismässig hohe Wert der Schlagzähigkeit (8,5) andeutet.

Die chemische Stabilität der Produkte wird durch Einführung von Sauerstoff-Brücken sehr stark verändert. Während die Pentandiol-(1,5)-Harze ausgesprochen hydrophoben Charakter besitzen, sind die aus Diglykol und Triglykol hergestellten Produkte, bei denen nie mehr als 2 CH_2 -Gruppen benachbart sind, weitgehend hydrophil und ähnlich den Glykol-Produkten gegenüber Wasser, Säuren und Alkali instabil. Der Angriff der Fremdmolekeln wird hierbei noch durch den weiten Abstand der Vernetzungsstellen stark begünstigt, besonders beim Triglykol-Harz, während das Glykol-Harz wegen seiner engmaschigen Vernetzung wesentlich langsamer, doch in gleicher Weise, angegriffen wird.

Tabelle 12

Wasseraufnahme (Gew.-% in 7 Tagen bei 20°) vernetzter Äthyleniminopolyester bei Einführung von Sauerstoff-Brücken in die Diol-Komponente

Diol-Komponente	5:4	10:9
Pentandiol-(1,5)	1.5	1.2
Diglykol	7.1	3.0
Triglykol	nicht hergestellt	14.2

Bemerkenswert ist das Verhalten gegenüber Tetrachlorkohlenstoff. Während sich hierbei die Diglykol-Harze (wie auch die Glykol-Harze) als stabil erweisen, quellen die Triglykol-Harze wegen ihrer grossen Maschenweite rasch auf und zerfallen.

c) Alkylverzweigungen.

Bei den durch Äthylenimin vernetzten Polyestern ist der Abstand der einzelnen Polyesterketten durch die aufgespaltenen Äthylenimin-Ringe festgelegt. Aus diesem Grunde sind Methyl- und Äthylverzweigungen der Diol-Komponente ohne nennenswerten Einfluss auf den Vernetzungsgrad und damit auf die Festigkeit. Führt man in das lineare Propandiol-(1,3) Methylgruppen ein (Butandiol-(1,3) oder 1,2,3-Trimethyl-propandiol-(1,3)), so ist zu erwarten, dass die Festigkeiten der vernetzten Äthyleniminopolyester in derselben Grössenordnung liegen:

Propandiol-(1,3)	351 kg/cm ²
Butandiol-(1,3)	338 "
1,2,3-Trimethyl-propandiol-(1,3)	339 "

Dasselbe gilt auch für die Substitution des Glykols durch eine Methylgruppe (Propandiol-(1,2)):

Glykol	539 kg/cm ²
Propandiol-(1,2)	489 "

Werden jedoch in die Diol-Komponente längere Seitenketten eingeführt, so wäre es denkbar, dass sich die Verzweigung auf die Vernetzung hindernd auswirken kann. Jedenfalls erhielten wir mit längerverzweigten 1,3-Diolen Produkte mit niedrigeren Festigkeiten:

1,2-Dimethyl-3-n-propyl-propandiol-(1,3)	245 kg/cm ²
2-Äthyl-2-n-butyl-propandiol-(1,3)	224 "

Bringt man in einer Diol-Molekel an ein und demselben C-Atom zwei kürzere seitenständige Alkylreste an, so kann sich dies wie eine längere Verzweigung auswirken und ebenfalls eine Erniedrigung der Festigkeit zur Folge haben:

2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3)	258 kg/cm ²
-------------------------------	------------------------

(Alle Festigkeitsangaben beziehen sich auf Harze des Molverhältnisses 5:4.)

Die Einführung von Alkylresten als Seitenketten in die Diol-Komponente bewirkt beim vernetzten Produkt erwartungsgemäss eine Zunahme des hydrophoben Charakters. (S. Tabelle 13, S. 30)

Beim Glykol-Harz, welches noch stark hydrophil ist, wird das Wasseraufnahmevermögen durch eine Methylgruppe pro Diol-Molekel bedeutend herabgesetzt; gegenüber Säuren und Laugen verhalten sich beide Produkte sehr ähnlich, doch wird das methylverzweigte Produkt langsamer angegriffen. Das Propandiol-(1,3)-Harz besitzt bereits ohne Seitengruppen weitgehend hydrophoben Charakter, der durch Einführen einer Methylverzweigung nicht merklich verändert wird; das Butandiol-(1,3)-Harz verhält sich im Hinblick auf Wasser- und Chemikalienbeständigkeit wie das Propandiol-(1,3)-Harz. Durch weitere Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und n-Butyl-Verzweigungen wird der hydrophobe Charakter so verstärkt, dass die Wasseraufnahmefähigkeit stark abnimmt und die Beständigkeit gegenüber wässrigen Reagenzien (wie starke Salzsäure) noch erhöht wird, während gleichzeitig die Widerstandsfähigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln ständig nachlässt. So quillt das vernetzte Produkt aus 1,2,3-Trimethylpropandiol-(1,3) in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol zunächst und zerfällt dann allmählich, das 1,2-Dimethyl-3-propyl-propandiol-(1,3)- und

das 2-Äthyl-2-butyl-propandiol-(1,3)-Produkt darüber hinaus auch noch in Benzol. Dagegen sind die aus Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,3) und 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) hergestellten Harze gegenüber organischen Lösungsmitteln sehr indifferent.

Tabelle 13

Wasseraufnahme (Gew.-% in 7 Tagen b. 20°) vernetzter Äthyleniminopolyester bei Einführung von Alkylverzweigungen in die Diol-Komponente

Mol- verh.	Diol-Komponente	H ₂ O- Aufn.
5:4	Propandiol-(1,3)	1.2
	Butandiol-(1,3)	1.2
	2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3)	0.8
	1,2,3-Trimethyl-propandiol-(1,3)	0.7
	1,2-Dimethyl-3-n-propyl-propandiol-(1,3)	0.4
	2-Äthyl-2-n-butyl-propandiol-(1,3)	0.4
10:9	Propandiol-(1,3)	1.4
	Butandiol-(1,3)	1.2
5:4	Glykol	2.
	Propandiol-(1,2)	4.4
10:9	Glykol	2.8
	Propandiol-(1,2)	1.9

d) Mischung verschiedener Dialkohole.

Im Laufe dieser Arbeit machten wir die Erfahrung, dass viele unserer Harze, welche hohe Zerreißfestigkeiten erreichten, zugleich sehr spröde waren, so dass mitunter bei den Zerreißversuchen offensichtlich zu niedrige Festigkeitswerte erhalten wurden. Andererseits waren Polymerisate mit niedriger Festigkeit, besonders die Triglykol-Produkte, verhältnismässig flexibel. Aus diesem Grunde versuchten wir, durch Kombination zweier verschiedener Diole in ein und demselben Harz optimale Eigenschaften zu erzielen.

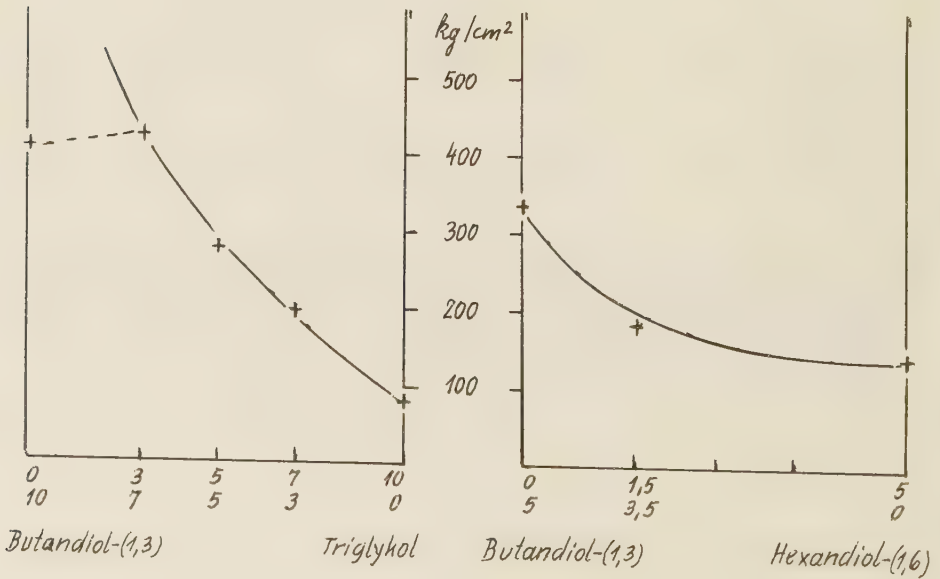
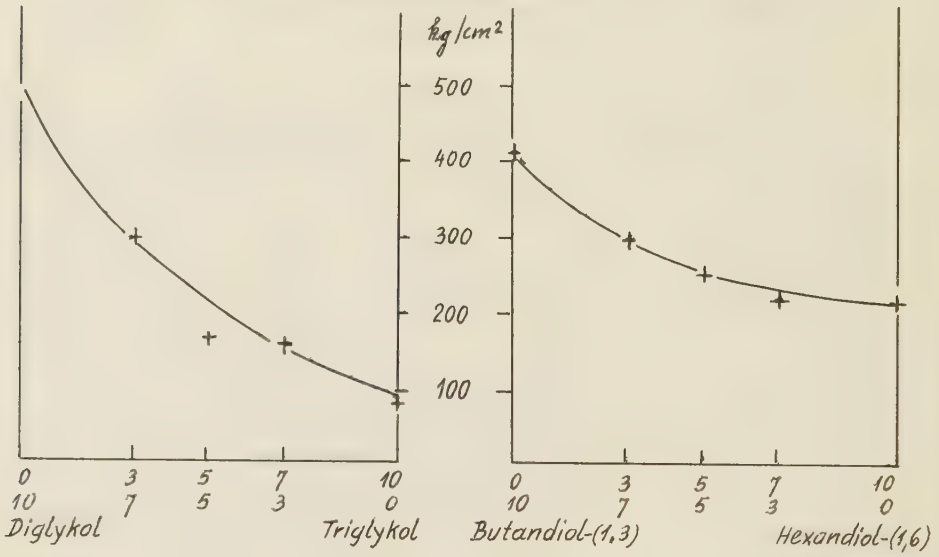
Tabelle 14

Mechanische Eigenschaften und Wasserbeständigkeit von vernetzten
Rein- und Mischharzen

Diol-Komponenten und Molverhältnis			Festigk. kg/cm ²	Härte kg/cm ²	Schlagz. kgcm/cm ²	H ₂ O- Aufn. Gew. - %
Diglykol	10:9		515	910	8.0	3.0
Diglykol-Triglykol	7:3:9		296	430	9.0	8.7
" "	5:5:9		165	250	9.2	11.8
" "	3:7:9		160	250	9.0	13.2
Triglykol	10:9		77	245	8.5	14.2
Butandiol-(1,3)	10:9		412	1380	5.0	1.2
But.-(1,3)-Triglykol	7:3:9		427	860	6.2	2.6
" "	5:5:9		284	580	5.3	3.8
" "	3:7:9		200	320	7.1	9.9
Triglykol	10:9		77	245	8.5	14.2
Butandiol-(1,3)	10:9		412	1380	5.0	1.2
But.-(1,3)-Hex.-(1,6)	7:3:9		293	1170	5.3	0.7
" "	5:5:9		248	1070	5.3	0.7
" "	3:7:9		218	905	4.8	0.7
Hexandiol-(1,6)	10:9		215	670	3.7	0.8
Butandiol-(1,3)	5:4		338	1040	6.0	1.2
But.-(1,3)-Hex.-(1,6)	3.5:1.5:4		184	1205	4.9	0.9
Hexandiol-(1,6)	5:4		140	280	3.7	1.4

(Die Werte für das Wasseraufnahmevermögen wurden durch 7-tägiges Lagern
von Probekörpern der Oberfläche 16 cm² in Wasser von Zimmertemperatur er-
mittelt.)

Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit vernetzter Mischharze vom Mischungsverhältnis der Dialkohole



Baut man in das Diglykol-Produkt (10:9) teilweise Triglykol ein, so ergibt sich erwartungsgemäss eine starke Abnahme der Festigkeit, weil hierdurch die Vernetzungsstellen weiter auseinandergeschoben werden. Auch die übrigen untersuchten Eigenschaften der Mischharze liegen im allgemeinen zwischen denen der beiden Reinharze.

Seltsamerweise tritt dagegen beim Butandiol-(1,3)-Produkt (10:9) durch Einbau von Triglykol zunächst statt einer Erniedrigung der Festigkeit eine geringfügige Erhöhung auf. In Wirklichkeit dürfte es sich jedoch bei der niedrigeren Festigkeit des Butandiol-(1,3)-Reinharzes um eine Folge der bereits geschilderten Störung des Zerreißversuchs infolge zu grosser Sprödigkeit handeln. Die Zunahme der Schlagzähigkeit und die Abnahme der Härte deuten an, dass der teilweise Ersatz des Butandiols-(1,3) durch Triglykol die Sprödigkeit herabsetzt und eine "innere Weichmachung"^{26, 33} des Butandiol-(1,3)-Harzes darstellt. Durch diese Weichmachung wird verhindert, dass beim Zerreißversuch die Prüfkörper schon vor Erreichen des tatsächlichen Festigkeitswertes reißen.

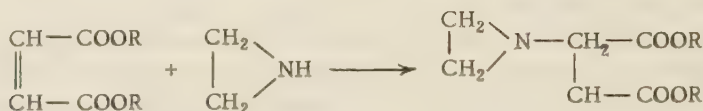
Ein solcher Weichmacher-Effekt tritt jedoch nicht ein, wenn man statt Triglykol Hexandiol-(1,6) in das Butandiol-(1,3)-Harz einbaut. Die Ursache hierfür dürfte sein, dass beim zunehmenden Ersatz des Butandiols-(1,3) durch Hexandiol-(1,6) die Härte in weit geringerem Masse abnimmt als beim Ersatz durch Triglykol, während die Schlagzähigkeit zunächst praktisch gleich bleibt und schliesslich absinkt. Die mechanischen Eigenschaften der Mischharze stehen hier zwischen denen der beiden Reinharze.

Da der Einbau von Hexandiol-(1,6) in das Butandiol-(1,3)-Harz sich wie eine Kettenverlängerung durch zusätzliche CH_2 -Gruppen auswirkt, überlagern sich im chemischen Verhalten der Mischprodukte die beiden bereits erwähnten Effekte: einerseits wird durch zusätzliche CH_2 -Gruppen der hydrophobe Charakter des Produkts verstärkt, andererseits werden die Vernetzungsstellen weiter auseinandergeschoben, so dass das Eindringen von Fremdmolekeln erleichtert wird. Wie aus Tab. 14 hervorgeht, ist das Wasseraufnahmevermögen der Mischharze geringer als das der beiden Reinharze. Dasselbe gilt auch für das Verhalten gegenüber chemischen Reagenzien. Während das Butandiol-(1,3)-Reinharz gegenüber 20proz. Salzsäure und das Hexandiol-(1,6)-Reinharz gegenüber Tetrachlorkohlenstoff unbeständig ist, sind die Butandiol-(1,3)-Hexandiol-(1,6)-Mischharze der Molverhältnisse 5:5:9 und 3:7:9 gegenüber den beiden genannten Reagenzien stabil; das Mischharz vom Molverhältnis 7:3:9 verhält sich dagegen noch wie das Butandiol-(1,3)-Reinharz.

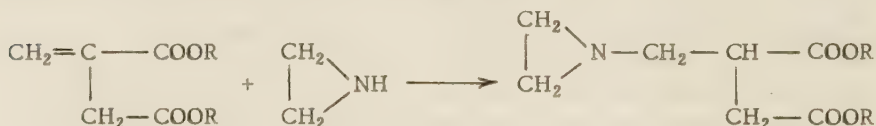
3. Einfluss der Dicarbonsäure-Komponente.

a) Ungesättigte Dicarbonsäuren.

Um die Einführung von Äthylenimin in den Polyester zu ermöglichen, ist es nötig, dass die Dicarbonsäure-Komponente wenigstens teilweise aus ungesättigten Säuren besteht, welche zur Addition von Äthylenimin befähigt sind. In fast allen Fällen verwendeten wir hierfür Maleinsäure, welche leicht zugänglich ist. Durch Anlagerung von Äthylenimin gehen die Maleinsäure-Polyester über in Polyester der Äthyleniminobbernsteinsäure:



Von anderen ungesättigten Dicarbonsäuren schien uns die Itaconsäure besonders interessant, da die Äthylenimin-Addition an ihre Polyester zu α -(Äthylenimino-N-methylen)-bernsteinsäure-Polyestern führt:



Im Vergleich zu den Äthyleniminobbernsteinsäure-Polyestern ist hier zwischen die Polyesterkette und die Äthylenimin-Gruppe zusätzlich eine CH_2 -Gruppe eingeschoben. Es ist deshalb zu erwarten, dass bei der Vernetzung die einzelnen Polyesterketten weiter auseinandergeschoben werden, was für die Eigenschaften des Produkts von entscheidender Bedeutung sein kann.

Tabelle 15

Vergleich der Eigenschaften von vernetzten Butandiol-(1,3)-Harzen (10:9) bei Herstellung aus Maleinsäure und aus Itaconsäure

Unges. Dicarbonsäure- Komponente	Festigk. kg/cm^2	Härte kg/cm^2	Schlagz. kgcm/cm^2	H_2O -Aufn. (7 Tage, 20°) Gew. -%
Maleinsäure	412	1380	5.0	1.2
Itaconsäure	571	1030	9.3	2.1

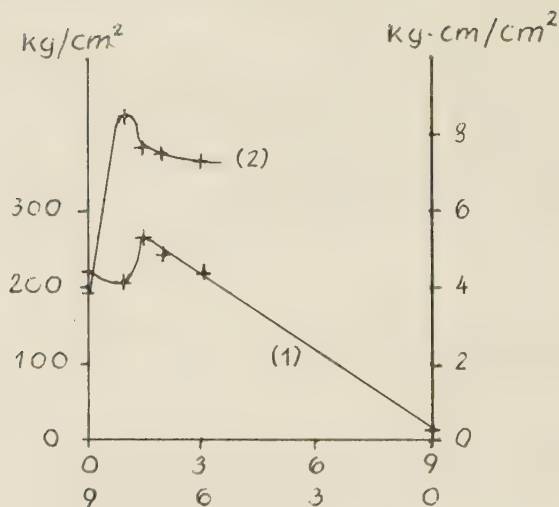
Beim Butandiol-(1,3)-Harz führt dieses Auseinanderschieben der Polyesterketten zu einer Verringerung der Härte, d.h. zu einer inneren Weichmachung. Dementsprechend wird die Sprödigkeit des Produktes merklich herabgesetzt, was in der wesentlich erhöhten Schlagzähigkeit zahlenmässig zum Ausdruck kommt. Die Verringerung der Sprödigkeit lässt es wiederum zu, dass beim Zerreißversuch der wirkliche Wert der Festigkeit erreicht werden kann; denn der gefundene Wert 412 kg/cm² stellt offensichtlich nicht den wahren Festigkeitswert des aus Maleinsäure hergestellten Butandiol-(1,3)-Harzes dar. (Hierauf deutete bereits der durch teilweisen Einbau von Triglykol erzielte Weichmacher-Effekt.) Die Stabilität des Harzes gegen chemische Einwirkung wird durch die Vergrößerung des Abstandes der einzelnen Polyesterketten wesentlich verschlechtert. Das Itaconsäure-Harz ist instabil gegenüber starken und verdünnten Säuren, Alkali, Alkohol und Aceton, während das Maleinsäure-Harz nur von starken Säuren angegriffen wird. Auch das Wasseraufnahmevermögen ist beim Itaconsäure-Harz wesentlich grösser.

Beim Pentandiol-(1,5)-Harz (10:9) ist bereits der Abstand der Vernetzungsstellen wegen der grossen Kettenlänge der Diol-Molekel verhältnismässig weit. Vergrössert man nun auch noch den Abstand der Polyesterketten, indem man die Maleinsäure vollständig durch Itaconsäure ersetzt, so erhält man ein Produkt von äusserst schlechten mechanischen und chemischen Eigenschaften. Will man aber die mechanischen Eigenschaften des sehr spröden Pentandiol-(1,5)-Harzes durch innere Weichmachung verbessern, so darf man deshalb die Maleinsäure nur zum kleineren Teil durch Itaconsäure ersetzen.

Tabelle 16

Vergleich der Eigenschaften von vernetzten Pentandiol-(1,5)-Harzen (10:9) bei Herstellung aus Maleinsäure und Itaconsäure

Molverh. Diol : Maleins. : Itacons.	Festigk. kg/cm ²	Schlagz. kgcm/cm ²	H ₂ O-Aufn. (7 Tage, 20°) Gew. -%
10 : 9 : 0	220	3.8	1.2
10 : 8 : 1	206	8.5	2.8
10 : 7.5 : 1.5	264	7.7	2.7
10 : 7 : 2	243	7.5	2.4
10 : 6 : 3	219	7.4	2.5
10 : 0 : 9	16	-	z.



Abhängigkeit der Festigkeit (1) und der Schlagzähigkeit (2)
des Pentandiol-(1,5)-Harzes (10:9) vom Molverhältnis
Maleinsäure - Itaconsäure

Das teilweise Auseinanderschieben der Polyesterketten bringt eine Erhöhung der Schlagzähigkeit und damit eine Senkung der Sprödigkeit mit sich, welche beim Molverhältnis 10:7.5:1.5 zu einem Festigkeitsmaximum führt. Diese anfängliche Zunahme der Festigkeit darf man auch hier wieder auf die innere Weichmachung durch den Einbau der Itaconsäure zurückführen. Die chemischen Eigenschaften und die Beständigkeit gegenüber Wasser werden durch das zunehmende Auseinanderschieben der Polyesterketten verschlechtert.

b) Gesättigte Dicarbonsäuren.

Bei der Herstellung von Äthyleniminopolyestern kann man die Maleinsäure zum Teil auch durch gesättigte Dicarbonsäuren ersetzen. Da diese nicht in der Lage sind, Äthylenamin zu addieren, ist dies mit einer Verringerung der Vernetzungsstellen im gehärteten Produkt verbunden. Andererseits ist es aber möglich, dass manche der gesättigten Dicarbonsäuren auf Grund ihrer Struktur bestimmte Eigenschaften des Harzes in günstigem Sinne beeinflussen können.

W. SCHÖNTHALER⁸ hat am Beispiel des Diglykol-Harzes (10:9) die Änderung der Eigenschaften durch stufenweisen Einbau verschiedener Fremdsäuren untersucht und gefunden, dass durch Einkondensieren aliphatischer Dicarbonsäuren (Bernstein- und Adipinsäure) die mechanischen und chemischen Eigenschaften in sehr unerfreulicher Weise verändert werden, während aromatische Dicarbonsäuren (Phthal- und Terephthalsäure) zum Teil recht günstige Eigenschaften ergeben; offenbar bedingt der ebene Bau des Benzolringes eine gewisse Starrheit der Makromolekel und damit eine Erhöhung der Festigkeit. Dieser Effekt ist nicht auf die durch Äthylenimin vernetzten Harze beschränkt, sondern er wurde sowohl bei den durch Styrol vernetzten^{34,35} als auch bei den unvernetzten Polyestern (z.B. Terylen)³⁶ beobachtet. Nach den Untersuchungen von H. BATZER³⁷ führen auch hydroaromatische Dicarbonsäuren mit trans-Gruppierungen — nicht dagegen mit cis-Gruppierungen — zu einer Versteifung der Makromolekel.

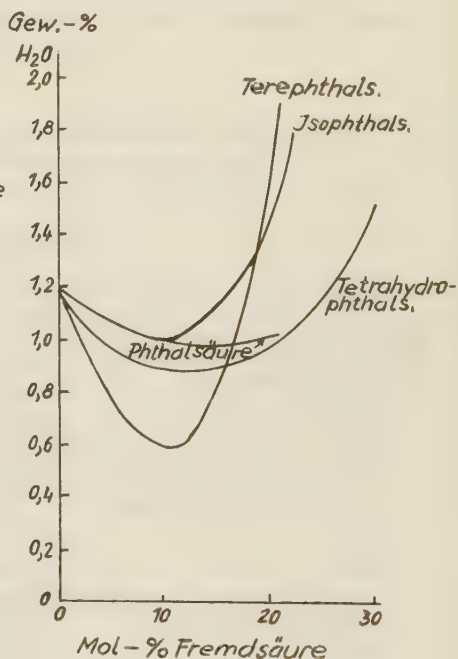
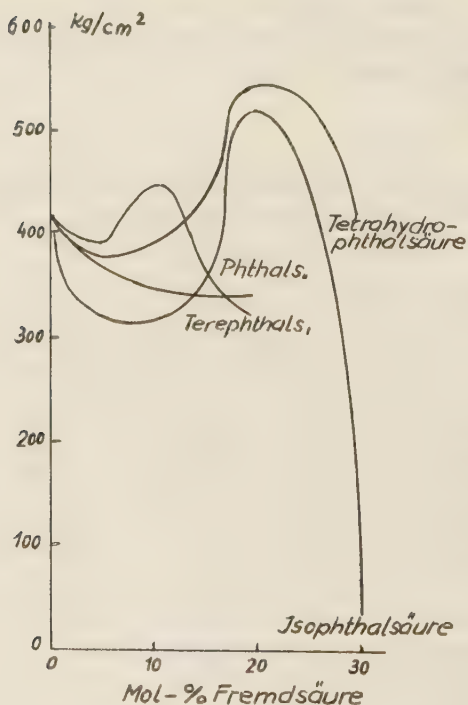
Da die von W. SCHÖNTHALER verwendeten Diglykol-Harze allgemein von geringer chemischer Beständigkeit sind, untersuchten wir den Einfluss der Fremdsäuren an anderen, chemisch stabileren Harzen.

Tabelle 17

Veränderung der Eigenschaften verschiedener vernetzter Äthyleniminopolyester durch teilweisen Einbau gesättigter Dicarbonsäuren

Harz	Festigk. kg/cm ²	Härte kg/cm ²	Schlagz. kgcm/cm ²	H ₂ O-Aufn. (7 Tage, 20°) Gew.-%
Butandiol-(1,3)-Harz (10:9)				
ohne Fremdsäure	412	1380	5.0	1.2
10% Phthalsäure	344	1320	7.1	1.0
20% "	337	1210	7.3	1.0
10% Tetrachlorphthals.	320	1325	5.0	0.8
10% Tetrahydrophthals.	390	1300	6.1	0.9
20% "	545	1270	6.0	1.0
30% "	407	1240	8.0	1.5
10% Isophthalsäure	326	1325	3.4	1.0
20% "	522	1295	5.6	1.4
30% "	53	-	-	4.3
5% Terephthalsäure	390	1355	4.9	0.8
10% "	444	1320	6.0	0.6
15% "	366	1300	6.7	0.7
20% "	320	1170	4.0	1.5

Harz	Festigk. kg/cm ²	Härte kg/cm ²	Schlagz. kgcm/cm ²	H ₂ O-Aufn. (7 Tage, 20°) Gew. -%
Pentandiol-(1,5)-Harz (10:9)				
ohne Fremdsäure	220	890	3.8	1.2
10% Terephthalsäure	54	-	2.8	6.2
20% "	30	-	-	z.
Hexandiol-(1,6)-Harz (10:9)				
ohne Fremdsäure	215	670	3.7	0.8
10% Phthalsäure	212	640	4.4	0.6
20% "	149	280	5.9	0.6
10% Terephthalsäure	57	-	3.5	3.7



Änderung der Festigkeit und der Wasseraufnahmefähigkeit beim Butandiol-(1,3)-Harz (10:9) durch Einbau gesättigter Dicarbonsäuren

Der Einbau einer nicht zu grossen Menge Phthalsäure in die Harze bewirkt eine nur geringe Erniedrigung der Festigkeit und der Härte, während die Schlagzähigkeit ansteigt. Der hydrophobe Charakter des Harzes wird durch den Benzolring verstärkt, was z.B. in der erhöhten Wasserbeständigkeit zum Ausdruck kommt.

Die Tetrachlorphthalsäure hat hinsichtlich der Härte und der Festigkeit dieselbe Wirkung wie die Phthalsäure; die Schlagzähigkeit wird dagegen nicht erhöht. Die Hydrophobierung des Harzes ist noch stärker als beim Einbau von Phthalsäure; so wird die Beständigkeit gegenüber Wasser erhöht, während die Widerstandsfähigkeit gegenüber Aceton nachlässt. Andererseits wird jedoch die Beständigkeit gegenüber Salzsäure wesentlich verringert (vgl. Tabelle S. 110).

Beim Einbau von Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure in das Butandiol-(1,3)-Harz (10:9) steigt die Festigkeit bei 20 Mol-% stark an und fällt bei 30 Mol-% wieder ab. Diese Tatsache, hervorgerufen durch eine hydroaromatische Säure, ist wohl nicht allein auf einen Weichmacher-Effekt zurückzuführen, weil es sonst als sehr merkwürdig erscheinen müsste, dass die Phthalsäure trotz ihres aromatischen Charakters keine Festigkeitssteigerung liefert. Zur Erklärung dieser Tatsache möchten wir auf die Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie bei der Tetrahydrophthalsäure verweisen. Während die Phthalsäure nur in einer cis-ähnlichen Form vorliegen kann, sind bei der Tetrahydrophthalsäure eine cis- und zwei spiegelbildliche trans-Formen möglich. Das von uns zur Herstellung der Harze eingesetzte Anhydrid der Tetrahydrophthalsäure besitzt zwar cis-Form, doch wird bekanntlich bei zahlreichen Verbindungen die cis-Form unter dem Einfluss von Säuren, Säureanhydriden usw. bei hoher Temperatur in die entsprechende trans-Form umgelagert. Dies ist wohl auch bei der Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure unter den bei der Polykondensation von uns angewandten Bedingungen der Fall, zumal derartige Umlagerungen bei Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure-Derivaten bereits bekannt sind³⁸. Allgemein bedingt eine trans-Konfiguration eine Streckung und damit eine Versteifung der Markomolekel, während eine cis-Konfiguration den gegenteiligen Effekt hervorruft^{36,37}. Bei der Phthalsäure wird deshalb die versteifende Wirkung der Benzolringe durch die cis-ähnliche Konfiguration der Carboxylgruppen zum Teil wieder aufgehoben, wodurch die Festigkeit des Harzes etwas vermindert wird, während der Einbau der Tetrahydrophthalsäure zu einer erheblichen Steigerung der Festigkeit führt.

Der hydrophobe Charakter ist bei Harzen mit Tetrahydrophthalsäure etwa ebenso stark ausgeprägt wie bei den Phthalsäure-Harzen; bei 30 Mol-% sind die Veretzungsstellen zum Teil bereits so weit auseinandergeschoben, dass das Harz sowohl gegenüber anorganischen als auch gegenüber organischen Reagenzien recht unbeständig ist.

In der Isophthalsäure sind im Gegensatz zur Phthalsäure und ihren Substitutions- und Additionsprodukten die beiden Carboxylgruppen zueinander in 1,3-Stellung angeordnet. Die Isophthalsäure schiebt deshalb die Vernetzungsstellen des Harzes noch weiter auseinander als die Phthalsäure. Durch Einkondensieren von Isophthalsäure in das Butandiol-(1,3)-Harz (10:9) erhält man bei 20 Mol-% ein Festigkeitsmaximum, das seine Ursachen wohl in erster Linie in der versteifenden Wirkung der Benzolringe hat, während hier im Gegensatz zur Phthalsäure und Tetrahydrophthalsäure die Festigkeit weder durch eine cis- noch durch eine trans-ähnliche Konfiguration im ungünstigen oder günstigen Sinne beeinflusst wird. Bei 30 Mol-% wirkt sich die 1,3-Stellung der Carboxylgruppen bereits so stark aus, dass man — im Gegensatz zur Tetrahydrophthalsäure — ein Produkt von sehr schlechten mechanischen Eigenschaften erhält. Der chemische Charakter des Harzes wird durch Isophthalsäure ebenfalls nach der hydrophoben Seite hin verändert; die Hydrophobie wird jedoch wegen der 1,3-Stellung der Carboxylgruppen rascher als bei der Phthalsäure (und langsamer als bei der Terephthalsäure) durch den Effekt der Maschenerweiterung in der vernetzten Makromolekel überlagert; 30 Mol-% Isophthalsäure ergeben ein chemisch sehr instabiles Produkt.

Auch der Einbau von Terephthalsäure in das Butandiol-(1,3)-Harz (10:9) führt zu einer Festigkeitssteigerung, die sowohl durch das aromatische System als auch durch die trans-ähnliche Konfiguration verursacht wird, aber andererseits wegen der 1,4-Stellung der Carboxylgruppen und des damit verbundenen grösseren Abstands der Vernetzungsstellen wesentlich geringer ist als bei der Tetrahydrophthalsäure und ihr Maximum bereits bei 10 Mol-% erreicht. Bei Harzen, die schon ohne Fremdsäuregehalt eine geringe Anzahl von Vernetzungsstellen aufweisen, z.B. dem Pentandiol-(1,5)- und dem Hexandiol-(1,6)-Harz (10:9), fällt die Festigkeit bereits bei Einbau von 10 Mol-% Terephthalsäure stark ab. Die Terephthalsäure führt wie die anderen aromatischen und hydroaromatischen Dicarbonsäuren zu einer Hydrophobierung des Harzes, die hier jedoch bald durch die vergrösserte Maschenweite wieder aufgehoben wird und schliesslich zu Produkten von geringer chemischer Widerstandsfähigkeit führt.

4. Einfluss von Fremdstoffen.

Es ist möglich, ausgehärtete Probekörper durch nachträgliche Behandlung mit Lösungsmitteln in ihren Eigenschaften etwas zu verändern. Wir untersuchten dies am Beispiel des Pentandiol-(1,5)-Harzes (10:9) und erhielten dabei folgende Ergebnisse:

Tabelle 18

Änderung der Zerreiissfestigkeit von Pentandiol-(1,5)-Harz (10:9)
durch 7-tägiges Behandeln der ausgehärteten Prüfkörper mit verschiedenen
Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur

Lösungsmittel	Gewichts- zunahme (%)	Festigk. kg/cm ²	Schlagz. kgcm/cm ²
-	-	220	3.8
Wasser	1.0	217	-
Salzsäure (5%)	1.2	182	-
Natronlauge (5%)	0.9	195	-
Aceton	0.6	334	5.9
Ligroin	0.22	282	4.9
Tetrachlorkohlenstoff	0.13	229	4.6

Während Wasser die Festigkeit praktisch nicht verändert, wird sie durch verd. Salzsäure und verd. Natronlauge etwas gesenkt. Tetrachlorkohlenstoff wird nur in verhältnismässig sehr geringer Menge aufgenommen und verändert deshalb die Festigkeit kaum. Auffallend ist dagegen, dass Aceton und Ligroin einen starken Anstieg der Festigkeit bewirken. Da in diesen Fällen auch die Schlagzähigkeit merklich erhöht wird, dürfen wir annehmen, dass durch das Eindiffundieren der Lösungsmittelmolekeln das vernetzte Harz einer "äusseren" Weichmachung unterliegt, die eine annähernde Bestimmung des wirklichen Festigkeitswerts mit der Prüfmaschine ermöglicht. (Auch durch innere Weichmachung mittels Itaconsäure konnte beim Pentandiol-(1,5)-Harz (10:9) eine Festigkeitssteigerung erzielt werden.)

Entfernt man das eindiffundierte Aceton, indem man das Harz 4 Stunden auf 80° erhitzt, so sinkt die Festigkeit wieder auf 212 kg/cm², also etwa auf den ursprünglichen Wert. Dies beweist, dass die Festigkeitssteigerung tatsächlich auf das aufgenommene Aceton zurückzuführen ist.

Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, ob derselbe Effekt auch erzielt werden kann, wenn der Weichmacher bereits vor der Härtung eingebracht wird. Wir prüften dies am Butandiol-(1,3)-Harz (10:9) sowie am Pentandiol-(1,5)-Harz (10:9). Da sich Aceton wegen seiner zu grossen Flüchtigkeit bei der erhöhten Härtetemperatur als Weichmacher nicht eignet, wandten wir statt dessen Acetophenon an, welches in der Technik sehr häufig als Weichmacher Anwendung findet³⁹. Wir erhielten dabei folgende Ergebnisse :

Tabelle 19

Änderung der mechanischen Eigenschaften von Harzen durch Einarbeitung von Acetophenon vor der Aushärtung

Gew. -%	Butandiol-(1,3)- Harz (10:9)			Pentandiol-(1,5)- Harz (10:9)		
	Festigk. kg/cm ²	Schlagz. kgcm/cm ²	Härte kg/cm ²	Festigk. kg/cm ²	Schlagz. kgcm/cm ²	Härte kg/cm ²
0	412	5,0	1380	220	3.8	920
1	309	6.5	1270	187	4.4	800
2	-	-	-	158	4.0	780
3	340	6.1	1230	208	3.8	780
5	311	6.0	1280	zerspringt beim Härten		

Tabelle 19 zeigt, dass die erwartete "Steigerung" der Festigkeit infolge Sprödigkeitsverminderung ausbleibt. Wir führen dies darauf zurück, dass durch die voluminösen Acetophenon-Molekeln die Vernetzung der Polyesterketten teilweise behindert wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Reihe von Äthyleniminopolyestern hergestellt und anschliessend mit Hilfe von aromatischen Sulfonsäureestern polymerisiert. Die Eigenschaften der Polymerisate wurden im Hinblick auf die Polymerisationsbedingungen und die Konstitution der Polyester untersucht und einer vergleichenden Betrachtung unterzogen. Hierbei ergab sich:

- 1) Die Variierung des Polymerisationsstarters und der Polymerisationstemperatur beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit, während die Konzentration des Starters den Grad der Vernetzung bestimmt. Polymerisationen mit langsam wirkenden Startern (wie Isopropyl- und n-Butylester der p-Toluolsulfonsäure) gehen erst bei erhöhter Temperatur mit brauchbarer Geschwindigkeit vor sich. Äthyleniminopolyester mit weitem Abstand der Äthylenimin-Gruppen erfordern zur Erreichung einer durchgreifenden Vernetzung höhere Starterkonzentrationen als solche mit näher benachbarten Äthylenimin-Gruppen.
- 2) Eine Erhöhung des Molekulargewichts des Polyesters führt zu verstärkter Vernetzung und deshalb zu höherer Festigkeit und verbesserten chemischen Eigenschaften, gleichzeitig jedoch zu Erhöhung der Sprödigkeit, was mitunter die Erreichung des "wirklichen" Festigkeitswertes beim Reissversuch verhindern kann.
- 3) Die Kettenlänge der Dialkohol-Komponente ist mitbestimmend für den Abstand der Vernetzungsstellen; grosse Abstände bewirken geringe Festigkeit und Verringerung der chemischen Beständigkeit. Die Einführung kurzer Alkylverzweigungen ist ohne Einfluss auf die Festigkeit, verstärkt aber den hydrophoben Charakter. Die Einführung von Sauerstoff-Brücken steigert — bei nicht zu grosser Kettenlänge des Diols — die Festigkeit und die Schlagzähigkeit, verstärkt jedoch den hydrophilen Charakter.
- 4) Ein teilweiser Ersatz der Maleinsäure durch aromatische oder hydroaromatische Dicarbonsäuren bei der Herstellung der Polyester verringert zwar die Anzahl der Vernetzungsstellen, kann aber (bei geringeren Prozentsätzen) auf die Polyester-Molekeln versteifend wirken und dadurch zu einer Steigerung der Festigkeit führen. Gleichzeitig wird der hydrophobe Charakter verstärkt.
- 5) Innere Weichmachung (z.B. durch Verwendung von Itaconsäure statt Maleinsäure oder durch teilweisen Ersatz des Dialkohols durch Triglykol) kann ebenso wie äussere Weichmachung (z.B. durch Behandeln der ausgehärteten Harze mit Aceton oder Ligroin) bei Harzen, deren "wirklicher" Festigkeitswert wegen zu grosser Sprödigkeit normalerweise nicht erreicht werden kann, zu einer Steigerung der Festigkeit führen.

ANHANG

Die Polymerisation gewisser Äthylenimin-Derivate, ausgelöst durch neutrale Schwefelsäure- und Sulfonsäureester, ist Gegenstand eines Patents von H. BESTIAN⁴⁰. Es handelt sich dabei jedoch nicht um lineare Äthyleniminopolyester, auch nicht um andere makromolekulare Äthylenimin-Derivate, sondern um einfache Verbindungen, welche — gemäss dem Anspruch des Patents — bis zu vier Äthylenimin-Gruppen in der Molekel enthalten. Die aus solchen Monomeren erhaltenen Polymerisate stellen nach der Patentschrift ölige Flüssigkeiten, weiche kautschukartige Massen, hornartige plastische Substanzen und glasartige, unschmelzbare, nicht formbare Kunststoffe dar und sind zum Teil leicht löslich in Wasser und Lösungsmitteln, zum Teil aber auch sehr stabil gegenüber Wasser, Lösungsmitteln und verschiedenen Reagenzien.

Da nähere Angaben über die Eigenschaften der einzelnen Produkte fehlen, stellen wir zwei der angegebenen Äthylenimin-Verbindungen her, polymerisierten diese sowohl in der von H. BESTIAN angegebenen Weise als auch nach unserer Standard-Methode und verglichen die Eigenschaften der Polymerisate mit denen unserer Harze. Wir wählten hierfür zwei Ester aus, Glykol-di-(β -äthylenimino)-butyrat und Glycerin-tri-(β -äthylenimino)-butyrat, welche beide durch Addition von Äthylenimin an die Crotonsäureester des Glykols bzw. des Glycerins leicht zugänglich sind⁴¹. Im Gegensatz zu unseren ungesättigten Polyestern können hier die ungesättigten Ester vor der Äthylenimin-Addition durch Destillation gereinigt werden.

Für den Glykolester ist wegen des niedrigen Molekulargewichts und wegen der Anwesenheit von nur zwei Äthylenimin-Gruppen in der Molekel ein Polymerisat von schlechten mechanischen Eigenschaften zu erwarten. Tatsächlich erhielten wir durch Polymerisation mit 0.5 Gew.-% Di-n-butyl-sulfat (Patentvorschrift) bei 50-100° ein Produkt von sulzig-kautschukartiger Konsistenz und braunroter Farbe, dessen mechanische und chemische Eigenschaften als unbefriedigend bezeichnet werden müssen. In Säuren (20proz. und 5proz. Salzsäure, 8proz. Essigsäure) zerfällt es innerhalb kurzer Zeit in kleine Flöckchen, während es durch Alkohol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff langsam angegriffen wird. Auch durch Polymerisation des Glykolesters nach unserer Standardmethode mit 1 Mol-% TS-Isopropylester erhielten wir keine besseren Produkte.

Weitaus bessere Eigenschaften sind für das Polymerisat des Glycerinesters zu erwarten, nicht allein wegen des höheren Molekulargewichts und der Anwesenheit von drei statt zwei Äthylenimin-Gruppen in der Molekel, sondern weil hier durch den dritten Esterrest zusätzliche Vernetzungen geschaffen werden — analog den Alkydharzen. Der Unterschied zwischen den Eigenschaften des Glycerinester-Polymerisats und denen des Glykolester-Polymerisats sollte also von ähnlicher Gröszen-

ordnung sein wie der zwischen Alkydharzen und linearen Polyestern. Dies ist tatsächlich auch der Fall. Wir fanden für das Glycerinester-Polymerisat folgende Eigenschaften:

Zerreissfestigkeit

nach Polym. mit 1 Gew.-% Di-n-propyl-sulfat (Patentvorschrift)	515 kg/cm ²
nach Polym. mit 1 Mol-% TS-Isopropylester (unter unseren Standardbedingungen)	550 kg/cm ²

Bruchdehnung	6 %
--------------	-----

Brinell-Härte (60 s.)	1395 kg/cm ²
-----------------------	-------------------------

Schlagzähigkeit	8.6 kgcm/cm ²
-----------------	--------------------------

Wasseraufnahme

nach 7 Tagen b. Zimmertemperatur	1.4 Gew.-%
nach 30 Min. b. 100°	1.9 Gew.-%

Chemikalienbeständigkeit (nach 4 Wochen)

Salzsäure	20 %	---
Salzsäure	5 %	--
Essigsäure	8 %	--
Natronlauge	20 %	+++
Natronlauge	5 %	+++
Alkohol		+
Aceton		+
Petroläther		+++
Benzol		+++
Tetrachlorkohlenstoff		+++

(Zeichenerklärung s. S. 26)

In seinen mechanischen Eigenschaften liegt das Glycerinester-Polymerisat etwa in der Grössenordnung unserer besten Harze. Die chemischen Eigenschaften sind dagegen nicht so befriedigend; so wird es — im Gegensatz zu vielen Äthyleniminopolyester-Harzen — durch Säuren, sogar schon durch verdünnte Essigsäure, rasch angegriffen und innerhalb weniger Tage zum Zerfallen gebracht.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass es vorteilhaft ist, zur Darstellung brauchbarer Kunststoffe auf Äthylenimin-Basis von Äthyleniminopolyestern anstatt von einfachen Äthylenimin-Verbindungen auszugehen, da aus einfachen Äthylenimin-Verbindungen nur in besonderen Ausnahmefällen Produkte von hoher Festigkeit zu erhalten sind, die aber im Löslichkeitsverhalten den Harzen aus Äthyleniminopolyestern unterlegen sind.

B.

Experimenteller Teil

I. HERSTELLUNG DER ÄTHYLENIMINOPOLYESTER-HARZE

1. Herstellung der Äthyleniminopolyester.

Die Herstellung der Äthyleniminopolyester erfolgte in einem starkwandigen Glasbecher von 1 oder 2 Liter Inhalt mit Flansch und aufgeschliffenem Deckel mit 4 Tuben, in denen sich 1 KPG-Blattrührer aus V2A-Stahl, 1 Gaseinleitungsrohr, das bis fast an den Boden reichte, 1 kurze Kolonne mit absteigendem Kühler, sowie 1 Tropftrichter befanden (vgl. Zeichnung bei W. SCHÖNTHALER⁸). Nach Einfüllen der Ausgangsstoffe wurde das Reaktionsgefäß in einem Ölbad-Thermostaten unter kräftigem Rühren so lange auf 180-200° (manchmal 220°) erhitzt, bis der grössere Teil des bei der Veresterung entstehenden Wassers abdestilliert war. Dabei wurde durch das Reaktionsgemisch ständig ein rascher Stickstoffstrom, der über einen auf 170° erhitzten Kupferturm von restlichem Sauerstoff befreit wurde^{4,2}, durchgeleitet. Sodann wurde an das Reaktionsgefäß mit Hilfe einer Ölpumpe Vakuum angelegt und das Erhitzen bei 200-220° fortgesetzt, bis die Säurezahl^{1,8} des gebildeten ungesättigten Polyesters einen Wert um 10 annahm.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts des Polyesters wurde etwa 1 g in einem Kölbchen mit 2.5 cm³ Pyridin und 5 cm³ einer Lösung aus 122 cm³ Essigsäureanhydrid und 375 cm³ reinstem Pyridin versetzt, 1 Stunde im Ölbad auf 100° erhitzt, dann in einen Erlenmeyer-Kolben mit 200 cm³ dest. Wasser und einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung gegossen und das Kölbchen mit 2.5 cm³ Pyridin nachgespült. Der Inhalt des Erlenmeyer-Kolbens wurde anschliessend mit 1n KOH titriert. Die gleiche Bestimmung wurde ausserdem als Blindprobe (ohne Polyester) ausgeführt. Die Differenz beider Bestimmungen stellt die für die Acetylierung verbrauchte Essigsäuremenge dar. Das Molekulargewicht wird nach folgender Formel ermittelt:

$$MG = \frac{2000 \cdot g_{\text{Einwaage}}}{f_{\text{KOH}} \cdot (\text{Verbr. Blindpr.} - \text{Verbr. Probe})}$$

Die nach dieser Methode gefundenen Werte weichen bis zu 25% von den nach der Einwaage der beiden Ausgangskomponenten errechneten Molekulargewichten ab. Dies kann einmal an der Ungenauigkeit der Methode liegen, da für die Titration sowohl der eingewogenen Probe als auch der Blindprobe verhältnismässig grosse Mengen der 1n KOH verbraucht werden (um 25 cm³), während die Differenz der beiden Bestimmungen gering ist (um 0.5 bis 3 cm³); ferner muss

damit gerechnet werden, dass sich während der Veresterung das Molverhältnis der beiden Ausgangskomponenten etwas verändern kann, z.B. durch Abdestillieren oder durch Nebenreaktionen.

Für die Anlagerung von Äthylenimin wurde in der oben beschriebenen Versuchsanordnung die Kolonne mit dem absteigenden Kühler durch einen wirksamen Rückflusskühler ersetzt, welcher durch einen Gasschlauch mit einem Abzug verbunden war. Der ungesättigte Polyester wurde — wiederum unter kräftigem Rühren und ständigem Durchleiten von gereinigtem Stickstoff — auf 90° (Ölbadtemperatur) erwärmt, mit Triäthylamin neutralisiert und 1 Stunde gerührt. Der Triäthylamin-Zusatz wurde aus der Säurezahl errechnet:

$$\text{cm}^3_{\text{NR}_3} = \frac{\text{SZ} \cdot g_{\text{PE}} \cdot \text{MG}_{\text{NR}_3} \cdot 1.2}{56.12 \cdot 1000 \cdot d_{\text{NR}_3}} = \text{SZ} \cdot g_{\text{PE}} \cdot 0.003$$

PE	= Polyester
SZ	= Säurezahl
MG _{NR₃}	= 101
d _{NR₃}	= 0.72
1.2	= Faktor für 20% Überschuss

Im Laufe von 1/2 Stunde wurde anschliessend aus dem Tropftrichter dem Ansatz Äthylenimin zugetropft. Die Menge würde nach folgender Formel ermittelt:

$$\text{cm}^3_{\text{ÄI}} = \frac{g_{\text{PE}}}{\text{MG}_{\text{PE}}} \cdot z \cdot \frac{\text{MG}_{\text{ÄI}}}{d_{\text{ÄI}}} \cdot 1.1 = \frac{g_{\text{PE}}}{\text{MG}_{\text{PE}}} \cdot z \cdot 57$$

ÄI	= Äthylenimin
MG _{PE}	= theoret. MG des unges. Polyesters
MG _{ÄI}	= 43
d _{ÄI}	= 0.83
z	= Zahl der Kohlenstoff-Doppelbindungen im PE-Molekül
1.1	= Faktor für 10% Überschuss

Nachdem der Ansatz noch 1 Stunde bei 90° unter Rückfluss gerührt worden war, wurde der Rückflusskühler entfernt und anschliessend das überschüssige Äthylenimin und Triäthylamin durch 3 bis 4 Stunden dauerndes Absaugen mittels einer Ölpumpe aus dem gebildeten Äthyleniminopolyester ausgetrieben. Da die Äthyleniminopolyester bei Zimmertemperatur leicht zur Polymerisation neigen, werden sie zweckmässig im Kühlschrank aufbewahrt.

Äthyleniminopolyester sind allgemein löslich in Aceton, Alkohol und meist auch in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. Die in Benzol unlöslichen Äthyleniminopolyester sind im Gegensatz zu den übrigen wasserlöslich. Es sind dies die Äthyleniminopolyester der 1,2-Diole (Glykol, Propandiol-(1,2)) und ihrer Oligomeren (Diglykol, Triglykol).

Im folgenden werden die im Laufe dieser Arbeit hergestellten Präparate beschrieben. Der für jeden Äthyleniminopolyester angegebene Stickstoffgehalt wurde durch Analyse des polymerisierten Produktes ermittelt, da die Verbrennung der unvernetzten Harze auf erhebliche Schwierigkeiten stieß; aber auch die Polymerisate liessen sich nur schwierig verbrennen, so dass die erzielten Werte nicht als genau angesehen werden können. Die Angaben über die Viskosität der einzelnen Äthyleniminopolyester, welche alle zähe Öle darstellen, sind rein qualitativ. Um eine Unterscheidung zu ermöglichen, wählen wir folgende Bezeichnungen: wenig zäh (giessbar bei Zimmertemperatur), zäh (giessbar bei 40-60°) und sehr zäh (erst bei noch höherer Temperatur giessbar).

Poly-glykol-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 207 g Glykol (3.33 Mol), 261 g Maleinsäureanhydrid (2.67 Mol),
0.140 g Hydrochinon.

Zur Vermeidung von Glykol-Verlusten wurde das Reaktionsgemisch vor dem Abdestillieren des Wassers 3 Std. bei 180° unter Rückfluss erhitzt.

Abdest.Reaktionswasser: 40 ccm (nach 3 Std.); ber. 48 ccm.

Säurezahl (nach 4 Std. Vakuum): 12.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 2.7 ccm 1n KOH;

MG ber. 630, gef. 740.

Anlagerung: 420 g PE, 15 ccm Triäthylamin, 152 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

4.218 mg Substanz ergeben 0.241 ccm N₂ b. 23°/722 Torr;

N ber. 6.90%, gef. 6.26%.

Eigenschaften: dunkelrotbraun, sehr zäh.

Poly-glykol-äthyleniminosuccinat (10:9).

Ansatz: 207 g Glykol (3.33 Mol), 294 g Maleinsäureanhydrid (3.00 Mol),
0.140 g Hydrochinon.

Zur Vermeidung von Glykol-Verlusten wurde das Reaktionsgemisch vor dem Abdestillieren des Wassers 3 Std. bei 180° unter Rückfluss erhitzt.

Abdest. Reaktionswasser: 43 ccm (nach 3 Std.); ber. 54 ccm.

Säurezahl (nach 14 Std. Vakuum): 20.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.8 ccm 1n KOH;

MG ber. 1340, gef. 1100.

Anlagerung: 445 g PE, 27 ccm Triäthylamin, 170 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 2 Mol-% TS-Isopropylester:

5.663 mg Substanz ergeben 0.352 ccm N₂ b. 23°/722 Torr;

N ber. 7.11%, gef. 6.81%.

Eigenschaften: rotbraun, sehr zäh.

Poly-diglykol-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 212 g Diglykol (2 Mol), 157g Maleinsäureanhydrid (1.6 Mol),
0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 20 ccm (nach 5 Std.); ber. 29 ccm.

Säurezahl (nach 8 Std. Vakuum): 16.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 2.02 ccm 1n KOH;

MG ber. 850, gef. 990.

Anlagerung: 335 g PE, 21 ccm Triäthylamin, 90 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 10 Mol-% TS-Isopropylester:

4.808 mg Substanz ergeben 0.232 ccm N₂ b. 23°/712 Torr

N ber. 4.65%, gef. 5.21%.

Eigenschaften: braun, wenig zäh.

Poly-diglykol-äthyleniminosuccinat (10:9).

Ansatz: 1060 g Diglykol (10 Mol), 882 g Maleinsäureanhydrid (9 Mol),
0.4 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 130 ccm (nach 14 Std.); ber. 162 ccm

Säurezahl (nach 40 Std. Vakuum): 9.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.05 ccm 1n KOH;

MG ber. 1780, gef. 1900.

Anlagerung: 700 g PE, 19 ccm Triäthylamin, 200 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

5.871 mg Substanz ergeben 0.284 ccm N₂ b. 23°/727 Torr;

N ber. 5.77%, gef. 5.34%.

Eigenschaften: hellbraun, wenig zäh.

Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (10:9).

Ansatz: 1500 g Triglykol (10 Mol), 882 g Maleinsäureanhydrid (9 Mol),
0.4 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 150 ccm (nach 15 Std.); ber. 162 ccm

Säurezahl (nach 14 Std. Vakuum): 8.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.85 ccm 1n KOH;

MG ber. 2220, gef. 2350.

Anlagerung: 1470 g PE, 35 ccm Triäthylamin, 340 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 0.6 Mol-% TS-Isopropylester:
5.529 mg Substanz ergeben 0.239 ccm N₂ b. 23°/727 Torr;
N ber. 4.74%, gef. 4.77%.
Eigenschaften: braun, wenig zäh.

Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (15:14).

Ansatz: 1500 g Triglykol (10 Mol), 915 g Maleinsäureanhydrid (9.33 Mol),
0.5 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 130 ccm (nach 7 Std.); ber. 168 ccm
Säurezahl (nach 24 Std. Vakuum): 10.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.55 ccm 1n KOH;
MG ber. 3370, gef. 3650.
Anlagerung: 1565 g PE, 47 ccm Triäthylamin, 370 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:
4.589 mg Substanz ergeben 0.216 ccm N₂ b. 24°/727 Torr;
N ber. 4.84%, gef. 5.17%.
Eigenschaften: braun, wenig zäh.

Poly-propandiol-(1,2)-äthyleniminosuccinat (5:4)

Ansatz: 250 g Propandiol-(1,2) (3.29 Mol), 258 g Maleinsäureanhydrid (2.63 Mol),
0.1 g Hydrochinon.
Zur Vermeidung von Dialkohol-Verlusten wurde das Reaktionsgemisch zuerst
3 Std. bei 160-180° unter Rückfluss erhitzt.
Abdest. Reaktionswasser: 45 ccm (nach 3 Std.); ber. 47 ccm.
Säurezahl (nach 5 Std. Vakuum): 17.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 2.6 ccm 1n KOH;
MG ber. 700, gef. 770.
Anlagerung: 460 g PE, 23 ccm Triäthylamin, 150 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 2 Mol-% TS-Isopropylester:
4.518 mg Substanz ergeben 0.251 ccm N₂ b. 21°/728 Torr;
N ber. 6.30%, gef. 6.19%.
Eigenschaften: dunkelrotbraun, sehr zäh.

Poly-propandiol-(1,2)-äthyleniminosuccinat (10:9)

Ansatz: 250 g Propandiol-(1,2) (3.29 Mol), 291 g Maleinsäureanhydrid
(2.96 Mol), 0.1 g Hydrochinon.
Zur Vermeidung von Dialkohol-Verlusten wurde das Reaktionsgemisch zuerst
3 Std. bei 160-180° unter Rückfluss erhitzt.
Abdest. Reaktionswasser: 43 ccm (nach 5 Std.); ber. 53 ccm.
Säurezahl (nach 25 Std. Vakuum): 19.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.3 ccm 1n KOH;

MG ber. 1480, gef. 1520.

Anlagerung: 520 g PE, 30 ccm Triäthylamin, 180 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

5.449 mg Substanz ergeben 0.270 ccm N₂ b. 23°/722 Torr

N ber. 6.68%, gef. 5.43%.

Eigenschaften: dunkelbraun, sehr zäh.

Poly-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4) .

Ansatz: 250 g Propandiol-(1,3) (3.29 Mol), 258 g Maleinsäureanhydrid
(2.63 Mol), 0.1 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 38 ccm (nach 10 Std.); ber. 47 ccm.

Säurezahl (nach 20 Std. Vakuum): 5.

MG-Bestimmung: 1 g verbraucht 2.2 ccm 1n KOH;

MG ber. 700, gef. 900.

Anlagerung: 355 g PE, 5 ccm Triäthylamin, 115 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

6.292 mg Substanz ergeben 0.306 ccm N₂ b. 23°/727 Torr;

N ber. 6.37%, gef. 5.36%.

Eigenschaften: braun, zäh.

Poly-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (10:9).

Ansatz: 250 g Propandiol-(1,3) (3.29 Mol), 291 g Maleinsäureanhydrid
(2.96 Mol), 0.1 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 41 ccm (nach 5 Std.); ber. 53 ccm.

Säurezahl (nach 14 Std. Vakuum): 6.

MG-Bestimmung: 1 g verbraucht 1.6 ccm 1n KOH;

MG ber. 1480, gef. 1250.

Anlagerung: 488 g PE, 9 ccm Triäthylamin, 170 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

4.581 mg Substanz ergeben 0.255 ccm N₂ b. 26°/718 Torr;

N ber. 6.68%, gef. 6.00%.

Eigenschaften: braun, sehr zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 450 g Butandiol-(1,3) (5 Mol), 392 g Maleinsäureanhydrid
(4 Mol), 0.2 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 65 ccm (nach 10 Std.); ber. 72 ccm.

Säurezahl (nach 10 Std. Vakuum): 2.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.95 ccm 1n KOH;

MG ber. 770, gef. 1030.

Anlagerung: 527 g PE, 3 ccm Triäthylamin, 156 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 0.6 Mol-% TS-Isopropylester:

5.559 mg Substanz ergeben 0.267 ccm N₂ b. 23°/721 Torr;

N ber. 5.91%, gef. 5.25%.

Eigenschaften: gelblich, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (10:9).

Ansatz: 1350 g Butandiol-(1,3) (15 Mol), 1323 g Maleinsäureanhydrid (13.5 Mol), 1 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 200 ccm (nach 15 Std.); ber. 243 ccm.

Säurezahl (nach 30 Std. Vakuum): 9.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.05 ccm 1n KOH;

MG ber. 1620, gef. 1900.

Anlagerung: 1890 g PE, 50 ccm Triäthylamin, 595 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

4.959 mg Substanz ergeben 0.261 ccm N₂ b. 22°/724 Torr;

N ber. 6.22%, gef. 5.80%.

Eigenschaften: hellrot, sehr zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (20:19).

Ansatz: 600 g Butandiol-(1,3) (6.67 Mol), 620 g Maleinsäureanhydrid (6.33 Mol), 0.3 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 90 ccm (nach 10 Std.); ber. 114 ccm.

Säurezahl (nach 30 Std. Vakuum): 13.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.65 ccm 1n KOH;

MG ber. 3318, gef. 3100.

Anlagerung: 507 g PE, 250 ccm Tetrahydrofuran, 20 ccm Triäthylamin, 165 ccm Äthylenimin. Das Tetrahydrofuran dient hierbei als Lösungsmittel und wird zusammen mit den Äthylenimin- und Triäthylaminüberschüssen entfernt (7 Std.).

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

6.977 mg Substanz ergeben 0.372 ccm N₂ b. 23°/727 Torr;

N ber. 6.20%, gef. 5.36%.

Eigenschaften: gelblich, sehr zäh.

Poly-1,2,3-trimethyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 220 g 1,2,3-Trimethyl-propandiol-(1,3) (1.87 Mol),

146 g Maleinsäureanhydrid (1.49 Mol), 0.080 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 26 ccm (nach 8 Std.); ber. 27 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 5.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.9 ccm 1n KOH;

MG ber. 910, gef. 1050.

Anlagerung: 206 g PE, 100 ccm Tetrahydrofuran (als Lösungsmittel), 3 ccm Triäthylamin, 52 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

5.376 mg Substanz ergeben 0.170 ccm N₂ b. 23°/727 Torr;

N ber. 5.13%, gef. 3.48%.

Eigenschaften: gelblich, sehr zäh.

Poly-1,2-dimethyl-3-propyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 235 g 1,2-Dimethyl-3-propyl-propandiol-(1,3) (1.60 Mol), 125 g

Maleinsäureanhydrid (1.28 Mol), 0.070 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 16 ccm (nach 25 Std.); ber. 23 ccm.

Säurezahl (nach 10 Std. Vakuum): 5.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.7 ccm 1n KOH;

MG ber. 1050, gef. 1180.

Anlagerung: 230 g PE, 100 ccm Tetrahydrofuran, 4 ccm Triäthylamin,

50 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

5.781 mg Substanz ergeben 0.224 ccm N₂ b. 22°/727 Torr;

N ber. 4.55%, gef. 2.86%.

Eigenschaften: gelblich, sehr zäh.

Poly-2,2-dimethyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 156 g 2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3) (1,5 Mol), 118 g Maleinsäure-

anhydrid (1,2 Mol), 0.070 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 5 ccm (nach 8 Std.); ber. 21.5 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 10.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.87 ccm 1n KOH;

MG ber. 840, gef. 1070.

Anlagerung: 250 g PE, 8 ccm Triäthylamin, 68 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:

4.798 mg Substanz ergeben 0.235 ccm N₂ b. 25°/730 Torr;

N ber. 5.32%, gef. 5.38%.

Eigenschaften: hellbraun, sehr zäh.

Poly-2-äthyl-2-butyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 240 g 2-Äthyl-2-butyl-propandiol-(1,3) (1,5 Mol), 118 g Maleinsäure-

anhydrid (1,2 Mol), 0.070 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 18 ccm (nach 4 Std.); ber. 21.5 ccm.

Säurezahl (nach 5 Std. Vakuum): 9.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.7 ccm 1n KOH;

MG ber. 1120, gef. 1180.

Anlagerung: 330 g PE, 9 ccm Triäthylamin, 68 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 10 Mol-% TS-Isopropylester:

5.250 mg Substanz ergeben 0.205 ccm N₂ b. 23°/712 Torr;

N ber. 4.06%, gef. 4.21%.

Eigenschaften: gelblich, sehr zäh.

Poly-butandiol-(1,4)-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 283 g Butandiol-(1,4) (3.0 Mol + 5% Überschuss wegen gleichzeitiger Tetrahydrofuran-Bildung), 235 g Maleinsäureanhydrid (2,4 Mol), 0.110 g Hydrochinon.

Zur Vermeidung von Dialkohol-Verlusten wurde das Reaktionsgemisch vor dem Abdestillieren des Wassers 6 Std. bei 140° unter Rückfluss erhitzt.

Abdest. Reaktionswasser: 34 ccm (nach 5 Std. b. 140-160°); ber. 44 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum b. 140-180°): 17.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 2.7 ccm 1n KOH;

MG ber. 770, gef. 740.

Anlagerung: 461 g PE, 24 ccm Triäthylamin, 138 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

5.033 mg Substanz ergeben 0.259 ccm N₂ b. 27°/718 Torr;

N ber. 5.89%, gef. 5.53%.

Eigenschaften: braun, wenig zäh.

Poly-butandiol-(1,4)-äthyleniminosuccinat (10:9).

Ansatz: 189 g Butandiol-(1,4) (2.0 Mol + 5% Überschuss wegen gleichzeitiger Tetrahydrofuran-Bildung), 176 g Maleinsäureanhydrid (1,8 Mol), 0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 32 ccm (nach 4 Std. b. 180-200°); ber. 32.5 ccm.

Säurezahl (nach 8 Std. Vakuum): 16.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.45 ccm 1n KOH;

MG ber. 1620, gef. 1380.

Anlagerung: 320 g PE, 15 ccm Triäthylamin, 0.320 g Zinkoxyd (als Stabilisator für das angelagerte Produkt, zugegeben 1/2 Std. nach dem Triäthylamin-Zusatz), 101 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

4.825 mg Substanz ergeben 0.284 ccm N₂ b. 24°/711 Torr;

N ber. 6.10%, gef. 6.32%.

Eigenschaften: hellbraun, zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 208 g Pentandiol-(1,5) (2.0 Mol), 157 g Maleinsäureanhydrid (1,6 Mol),
0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 20 ccm (nach 2 Std.); ber. 29 ccm.

Säurezahl (nach 5 Std. Vakuum): 4.5.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.95 ccm 1n KOH;

MG ber. 840, gef. 1020.

Anlagerung: 330 g PE, 5 ccm Triäthylamin, 90 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

6.722 mg Substanz ergeben 0.298 ccm N₂ b. 23°/710 Torr;

N ber. 5.49%, gef. 4.77%.

Eigenschaften: gelblich, wenig zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (10:9).

Ansatz: 208 g Pentandiol-(1,5) (2.0 Mol), 176 g Maleinsäureanhydrid (1.8 Mol),
0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 19 ccm (nach 2 Std.); ber. 32 ccm.

Säurezahl (nach 6 Std. Vakuum): 6.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.02 ccm 1n KOH;

MG ber. 1760, gef. 1960.

Anlagerung: 347 g PE, 6 ccm Triäthylamin, 101 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

4.257 mg Substanz ergeben 0.226 ccm N₂ b. 27°/717 Torr;

N ber. 5.85%, gef. 5.69%.

Eigenschaften: gelblich bis hellbraun, wenig zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (15:14).

Ansatz: 208 g Pentandiol-(1,5) (2.0 Mol), 183 g Maleinsäureanhydrid
(1.87 Mol), 0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 25 ccm (nach 4 Std.); ber. 34 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 14.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.82 ccm 1n KOH;

MG ber. 2680, gef. 2440.

Anlagerung: 350 g PE, 15 ccm Triäthylamin, 105 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

5.727 mg Substanz ergeben 0.274 ccm N₂ b. 23°/710 Torr;

N ber. 5.82%, gef. 5.15%.

Eigenschaften: gelblich, wenig zäh.

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (5:4).

Ansatz: 192 g Hexandiol-(1,6) (1.63 Mol), 127 g Maleinsäureanhydrid (1.30 Mol), 0.050 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 22 ccm (nach 10 Std.); ber. 23.5 ccm.

Säurezahl (nach 8 Std. Vakuum): 3.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 2.05 ccm 1n KOH;

MG ber. 910, gef. 975.

Anlagerung: 255 g PE, 3 ccm Triäthylamin, 64 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 0.6 Mol-% TS-Isopropylester:

6.340 mg Substanz ergeben 0.273 ccm N₂ b. 23°/721 Torr;

N ber. 5.15%, gef. 4.71%.

Eigenschaften: gelblich (in der Kälte weisse Trübung), wenig zäh.

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (10:9).

Ansatz: 118 g Hexandiol-(1,6) (1.0 Mol), 89 g Maleinsäureanhydrid (0.9 Mol), 0.1 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 14 ccm (nach 5 Std.); ber. 16 ccm.

Säurezahl (nach 10 Std. Vakuum): 4.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.25 ccm 1n KOH;

MG ber. 1900, gef. 1600.

Anlagerung: 140 g PE, 2 ccm Triäthylamin, 38 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

4.967 mg Substanz ergeben 0.225 ccm N₂ b. 23°/727 Torr;

N ber. 5.48%, gef. 5.00%.

Eigenschaften: gelblich (in der Kälte weisse Trübung), wenig zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (3.5:1.5:4).

Ansatz: 315 g Butandiol-(1,3) (3.5 Mol), 177 g Hexandiol-(1,6) (1.5 Mol) 392 g Maleinsäureanhydrid (4 Mol), 0.2 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 45 ccm (nach 4 Std.); ber. 72 ccm.

Säurezahl (nach 15 Std. Vakuum): 10.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 2.17 ccm 1n KOH;

MG ber. 812, gef. 930.

Anlagerung: 805 g PE, 24 ccm Triäthylamin, 226 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Methylester:

4.732 mg Substanz ergeben 0.238 ccm N₂ b. 25°/719 Torr;

N ber. 5.63%, gef. 5.45%.

Eigenschaften: gelblich bis hellbraun, wenig zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (7:3:9).

Ansatz: 126 g Butandiol-(1,3) (1,4 Mol), 71 g Hexandiol-(1,6) (0.6 Mol),
176 g Maleinsäureanhydrid (1.8 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 25 ccm (nach 6 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 7 Std. Vakuum): 15.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.14 ccm 1n KOH;
MG ber. 1704, gef. 1750.
Anlagerung: 338 g PE, 16 ccm Triäthylamin, 102 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:
5.025 mg Substanz ergeben 0.247 ccm N₂ b. 25°/719 Torr;
N ber. 5.97%, gef. 5.32%.
Eigenschaften: hellbraun, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (5:5:9).

Ansatz: 90 g Butandiol-(1,3) (1.0 Mol), 118 g Hexandiol-(1,6) (1.0 Mol),
176 g Maleinsäureanhydrid (1.8 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 26 ccm (nach 4 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 4.5.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.27 ccm 1n KOH;
MG ber. 1760, gef. 1580.
Anlagerung: 350 g PE, 5 ccm Triäthylamin, 102 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:
3.982 mg Substanz ergeben 0.203 ccm N₂ b. 24°/727 Torr;
N ber. 5.62%, gef. 5.60%.
Eigenschaften: braun bis hellbraun, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (3:7:9).

Ansatz: 54 g Butandiol-(1,3) (0.6 Mol), 165 g Hexandiol-(1,6) (1.4 Mol),
176 g Maleinsäureanhydrid (1.8 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 22 ccm (nach 5 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 4.5.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.99 ccm 1n KOH;
MG ber. 1816, gef. 2000.
Anlagerung: 390 g PE, 5 ccm Triäthylamin, 110 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:
4.439 mg Substanz ergeben 0.211 ccm N₂ b. 23°/726 Torr;
N ber. 5.69%, gef. 5.23%.
Eigenschaften: dunkelgelb, wenig zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (7:3:9).

Ansatz: 315 g Butandiol-(1,3) (3.5 Mol), 225 g Triglykol (1.5 Mol), 441 g Maleinsäureanhydrid (4.5 Mol) 0.2 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 61 ccm (nach 12 Std.); ber. 81 ccm.
Säurezahl (nach 25 Std. Vakuum): 11.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.15 ccm 1n KOH;
MG ber. 1800, gef. 1740.
Anlagerung: 650 g PE, 22 ccm Triäthylamin, 185 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:
5.570 mg Substanz ergeben 0.260 ccm N₂ b. 22°/724 Torr;
N ber. 5.73%, gef. 5.14%.
Eigenschaften: rotbraun, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (5:5:9).

Ansatz: 90 g Butandiol-(1,3) (1.0 Mol), 150 g Triglykol (1.0 Mol), 176 g Maleinsäureanhydrid (1.8 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 26 ccm (nach 7 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 9.
MG-Bestimmung: 0.9 g Substanz verbraucht 0.92 ccm 1n KOH;
MG ber. 1920, gef. 1960.
Anlagerung: 380 g PE, 11 ccm Triäthylamin, 102 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:
4.682 mg Substanz ergeben 0.177 ccm N₂ b. 23°/726 Torr;
N ber. 5.41%, gef. 4.16%.
Eigenschaften: braun, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (3:7:9) .

Ansatz: 54 g Butandiol-(1,3) (0.6 Mol), 210 g Triglykol (1.4 Mol), 176 g Maleinsäureanhydrid (1.8 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 23 ccm (nach 6 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 10.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.15 ccm 1n KOH;
MG ber. 2040, gef. 1740.
Anlagerung: 400 g PE, 12 ccm Triäthylamin, 101 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:
5.149 mg Substanz ergeben 0.248 ccm N₂ b. 24°/710 Torr;
N ber. 5.06%, gef. 5.17%.
Eigenschaften: braun, wenig zäh.

Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (7:3:9).

Ansatz: 371 g Diglykol (3.5 Mol), 225 g Triglykol (1.5 Mol),
441 g Maleinsäureanhydrid (4.5 Mol), 0.2 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 60 ccm (nach 14 Std.); ber. 81 ccm.

Säurezahl (nach 40 Std. Vakuum): 13.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.25 ccm 1n KOH;

MG ber. 1912, gef. 1600.

Anlagerung: 572 g PE, 23 ccm Triäthylamin, 145 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

5.561 mg Substanz ergeben 0.223 ccm N₂ b. 22°/727 Torr;

N ber. 5.42%, gef. 4.44%.

Eigenschaften: hellbraun, wenig zäh.

Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (5:5:9).

Ansatz: 106 g Diglykol (1.0 Mol), 150 g Triglykol (1.0 Mol), 176 g Malein-
säureanhydrid (1.8 Mol), 0.1 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 27 ccm (nach 6 Std.); ber. 32 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 16.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.02 ccm 1n KOH;

MG ber. 2000, gef. 1960.

Anlagerung: 395 g PE, 19 ccm Triäthylamin, 102 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 2 Mol-% TS-Isopropylester:

4.281 mg Substanz ergeben 0.196 ccm N₂ b. 24°/727 Torr;

N ber. 5.20%, gef. 5.03%.

Eigenschaften: rotbraun, wenig zäh.

Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (3:7:9).

Ansatz: 64 g Diglykol (0.6 Mol), 210 g Triglykol (1.4 Mol), 176 g Malein-
säureanhydrid (1.8 Mol), 0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 23 ccm (nach 6 Std.); ber. 32 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 19.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.97 ccm 1n KOH;

MG ber. 2088, gef. 2060.

Anlagerung: 413 g PE, 23 ccm Triäthylamin, 102 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:

4.770 mg Substanz ergeben 0.190 ccm N₂ b. 26°/730 Torr;

N ber. 4.91%, gef. 4.36%.

Eigenschaften: braun, wenig zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminomethylsuccinat (10:9).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.0 Mol), 234 g Itaconsäure (1.8 Mol),
0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 54 ccm (nach 6 Std.); ber. 64 ccm.

Säurezahl (nach 13 Std. Vakuum): 10.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.25 ccm 1n KOH;

MG ber. 1746, gef. 1600.

Anlagerung: 353 g PE, 11 ccm Triäthylamin, 95 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

4.088 mg Substanz ergeben 0.175 ccm N₂ b. 25°/730 Torr;

N ber. 5.68%, gef. 4.71%.

Eigenschaften: gelblich, zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminomethylsuccinat (10:9).

Ansatz: 208 g Pentandiol-(1,5) (2.0 Mol), 234 g Itaconsäure (1.8 Mol),
0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 54 ccm (nach 3 Std.); ber. 64 ccm.

Säurezahl (nach 6 Std. Vakuum): 20.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.05 ccm 1n KOH;

MG ber. 1886, gef. 1900.

Anlagerung: 370 g PE, 22 ccm Triäthylamin, 100 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:

2.844 mg Substanz ergeben 0.137 ccm N₂ b. 25°/730 Torr;

N ber. 5.40%, gef. 5.30%.

Eigenschaften: hellbraun, wenig zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylen-succinat (10:6:3).

Ansatz: 208 g Pentandiol-(1,5) (2.0 Mol), 118 g Maleinsäureanhydrid
(1.2 Mol), 78 g Itaconsäure (0.6 Mol), 0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 40 ccm (nach 3 Std.); ber. 43 ccm.

Säurezahl (nach 5 Std. Vakuum): 15.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.93 ccm 1n KOH;

MG ber. 1802, gef. 2150.

Anlagerung: 320 g PE, 15 ccm Triäthylamin, 91 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

5.116 mg Substanz ergeben 0.228 ccm N₂ b. 24°/730 Torr;

N ber. 5.71%, gef. 4.92%.

Eigenschaften: hellbraun, wenig zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylen-succinat (10:7:2).

Ansatz: 180 g Pentandiol-(1,5) (1.73 Mol), 118 g Maleinsäureanhydrid (1.21 Mol), 47 g Itaconsäure (0.36 Mol), 0.080 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 20 ccm (nach 2 Std.); ber. 35 ccm.

Säurezahl (nach 15 Std. Vakuum): 11.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.1 ccm 1n KOH;

MG ber. 1788, gef. 1820.

Anlagerung: 300 g PE, 10 ccm Triäthylamin, 86 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:

3.391 mg Substanz ergeben 0.158 ccm N₂ bei 22°/724 Torr;

N ber. 5.54%, gef. 5.13%.

Eigenschaften: hellbraun, wenig zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylen-succinat (10:7.5:1.5).

Ansatz: 166 g Pentandiol-(1,5) (1.6 Mol), 118 g Maleinsäureanhydrid (1.2 Mol), 31 g Itaconsäure (0.24 Mol), 0.080 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 15 ccm (nach 3 Std.); ber. 30 ccm.

Säurezahl (nach 7 Std. Vakuum): 18.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.1 ccm 1n KOH;

MG ber. 1781, gef. 1820.

Anlagerung: 280 g PE, 15 ccm Triäthylamin, 81 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

3.937 mg Substanz ergeben 0.198 ccm N₂ b. 22°/724 Torr;

N ber. 5.67%, gef. 5.54%.

Eigenschaften: rotbraun, wenig zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylen-succinat (10:8:1).

Ansatz: 117 g Pentandiol-(1,5) (1.12 Mol), 88 g Maleinsäureanhydrid (0.90 Mol), 15 g Itaconsäure (0.11 Mol), 0.050 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 10 ccm (nach 3 Std.); ber. 20 ccm.

Säurezahl (nach 7 Std. Vakuum): 15.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.05 ccm 1n KOH;

MG ber. 1774, gef. 1910.

Anlagerung: 193 g PE, 9 ccm Triäthylamin, 57 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:

3.242 mg Substanz ergeben 0.152 ccm N₂ b. 21°/723 Torr;

N ber. 5.58%, gef. 5.17%.

Eigenschaften: hellbraun, wenig zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:8.1:0.9).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.0 Mol), 159 g Maleinsäureanhydrid (1.62 Mol), 27 g Phthalsäureanhydrid (0.18 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest.. Reaktionswasser: 19 ccm (nach 4 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 25 Std. Vakuum): 20.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.4 ccm 1n KOH;
MG ber. 1667, gef. 1430.
Anlagerung: 330 g PE, 20 ccm Triäthylamin, 91 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 2 Mol-% TS-Isopropylester:
3.724 mg Substanz ergeben 0.193 ccm N₂ b. 24°/711 Torr;
N ber. 5.51%, gef. 5.55%.
Eigenschaften: hellbraun, sehr zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:7.2:1.8).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 141 g Maleinsäureanhydrid (1.44 Mol), 53 g Phthalsäureanhydrid (0.36 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 21 ccm (nach 3 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 19.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.3 ccm 1n KOH;
MG ber. 1704, gef. 1540.
Anlagerung: 340 g PE, 20 ccm Triäthylamin, 82 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:
5.204 mg Substanz ergeben 0.215 ccm N₂ b. 26°/717 Torr;
N ber. 4.88%, gef. 4.45%.
Eigenschaften: dunkelgelb bis hellbraun, sehr zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrachlorphthalat (10:8.1:0.9).

Ansatz: 130 g Butandiol-(1,3) (1.44 Mol), 115 g Maleinsäureanhydrid (1.17 Mol), 40 g Tetrachlorphthalsäure (0.13 Mol), 0.060 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 15 ccm (nach 4 Std.); ber. 25.5 ccm.
Säurezahl (nach 6 Std. Vakuum): 10.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.2 ccm 1n KOH;
MG ber. 1805, gef. 1670.
Anlagerung: 255 g PE, 8 ccm Triäthylamin, 65 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:
6.840 mg Substanz ergeben 0.307 ccm N₂ b. 23°/712 Torr;
N ber. 5.04%, gef. 4.84%.
Eigenschaften: braun, sehr zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrahydrophthalat (10:8.1:0.9).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 159 g Maleinsäureanhydrid (1.62 Mol),
27 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid (0.18 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 15 ccm (nach 3 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 16 Std. Vakuum): 14.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.97 ccm 1n KOH;
MG ber. 1669, gef. 2060.
Anlagerung: 330 g PE, 14 ccm Triäthylamin, 91 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:
4.984 mg Substanz ergeben 0.268 ccm N₂ b. 24°/710 Torr;
N ber. 5.49%, gef. 5.77%.
Eigenschaften: hellbraun, sehr zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrahydrophthalat (10:7.2:1.8).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 141 g Maleinsäureanhydrid (1.44 Mol),
55 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid (0.36 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 23 ccm (nach 7 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 13 Std. Vakuum): 19.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.07 ccm 1n KOH;
MG ber. 1717, gef. 1870.
Anlagerung: 315 g PE, 18 ccm Triäthylamin, 0.315 g Zinkoxyd (als Stabilisator,
zugefügt 1/2 Std. nach dem Triäthylamin-Zusatz), 76 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:
3.920 mg Substanz ergeben 0.168 ccm N₂ b. 22°/717 Torr;
N ber. 4.79%, gef. 4.67%.
Eigenschaften: hellbraun, sehr zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrahydrophthalat (10:6.3:2.7).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 123 g Maleinsäureanhydrid (1.26 Mol),
82 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid (0.54 Mol), 0.090 g Hydrochinon.
Abdest. Reaktionswasser: 21 ccm (nach 4 Std.); ber. 32 ccm.
Säurezahl (nach 19 Std. Vakuum): 19.
MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.95 ccm 1n KOH;
MG ber. 1766, gef. 2100.
Anlagerung: 346 g PE, 20 ccm Triäthylamin, 0.346 g Zinkoxyd (als Stabilisator,
zugefügt 1/2 Std. nach dem Triäthylamin-Zusatz), 60 ccm Äthylenimin.
Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:
3.841 mg Substanz ergeben 0.157 ccm N₂ b. 24°/730 Torr;
N ber. 4.23%, gef. 4.51%.
Eigenschaften: hellbraun, sehr zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-isophthalat (10:8.1:0.9).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 159 g Maleinsäureanhydrid (1.62 Mol), 35 g Isophthalsäuredimethylester (0.18 Mol), 0.090 g Hydrochinon, 1.2 g Zinkoxyd (Umesterungskatalysator, zugefügt erst nach Abdestillieren des Reaktionswassers).

Abdest. Reaktionswasser: 26 ccm (nach 4 Std.); ber. 29 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 8

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.07 ccm 1n KOH;

MG ber. 1667, gef. 1870.

Anlagerung: 330 g PE, 8 ccm Triäthylamin, 91 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

5.354 mg Substanz ergeben 0.258 ccm N₂ b. 23°/712 Torr;

N ber. 5.48%, gef. 5.20%.

Eigenschaften: braun, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-isophthalat (10:7.2:1.8).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 141 g Maleinsäureanhydrid (1.44 Mol), 70 g Isophthalsäuredimethylester (0.36 Mol), 0.090 g Hydrochinon, 1.2 g Zinkoxyd (Umesterungskatalysator, zugefügt erst nach Abdestillieren des Reaktionswassers).

Abdest. Reaktionswasser: 25 ccm (nach 2 Std.); ber. 26 ccm.

Säurezahl (nach 5 Std. Vakuum): 11.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.0 ccm 1n KOH;

MG ber. 1710, gef. 2000.

Anlagerung: 335 g PE, 11 ccm Triäthylamin, 80 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

5.092 mg Substanz ergeben 0.231 ccm N₂ b. 24°/714 Torr;

N ber. 4.87%, gef. 4.89%.

Eigenschaften: braun, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-isophthalat (10:6.3:2.7).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 123 g Maleinsäureanhydrid (1.26 Mol), 105 g Isophthalsäuredimethylester (0.54 Mol), 0.090 g Hydrochinon, 1.2 g Zinkoxyd (Umesterungskatalysator, zugefügt erst nach Abdestillieren des Reaktionswassers).

Abdest. Reaktionswasser: 21 ccm (nach 5 Std.); ber. 23 ccm.

Säurezahl (nach 5 Std. Vakuum): 16.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.6 ccm 1n KOH;

MG ber. 1755, gef. 1250.

Anlagerung: 345 g PE, 16 ccm Triäthylamin, 71 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

4.309 mg Substanz ergeben 0.164 ccm N₂ b. 25°/730 Torr;

N ber. 4.26%, gef. 4.18%.

Eigenschaften: braun, wenig zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.55:0.45).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 168 g Maleinsäureanhydrid (1.71 Mol),
17.5 g Terephthalsäuredimethylester (0.09 Mol), 0.090 g Hydrochinon,
2.4 g p-Toluolsulfonsäure (Umesterungskatalysator, hiervon 0.8 g zu An-
fang und 1.6 g nach Abdestillieren des Reaktionswassers zugefügt).

Abdest. Reaktionswasser: 25 ccm (nach 6 Std.); ber. 31 ccm.

Säurezahl (nach 6 Std. Vakuum): 13.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.1 ccm 1n KOH;

MG ber. 1642, gef. 1820.

Anlagerung: 322 g PE, 13 ccm Triäthylamin, 96 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 2 Mol-% TS-Isopropylester:

5.422 mg Substanz ergeben 0.282 ccm N₂ b. 24°/710 Torr;

N ber. 5.84%, gef. 5.58%.

Eigenschaften: hellbraun, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.1:0.9).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 159 g Maleinsäureanhydrid (1.62 Mol),
35 g Terephthalsäuredimethylester (0.18 Mol), 0.090 g Hydrochinon,
2.4 g p-Toluolsulfonsäure (Umesterungskatalysator).

Abdest. Reaktionswasser: 29 ccm (einschl. des gebildeten Methanols; nach 4 Std.);
ber. 29 ccm.

Säurezahl (nach 8 Std.): 18.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.27 ccm 1n KOH;

MG ber. 1664, gef. 1570.

Anlagerung: 330 g PE, 18 ccm Triäthylamin, 92 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

6.347 mg Substanz ergeben 0.294 ccm N₂ b. 23°/710 Torr;

N ber. 5.48%, gef. 4.99%.

Eigenschaften: gelblich, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:7.65:1.35).

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 150 g Maleinsäureanhydrid (1.53 Mol),
52 g Terephthalsäuredimethylester (0.27 Mol), 0.090 g Hydrochinon,
2.4 g p-Toluolsulfonsäure (Umesterungskatalysator, hiervon 0.8 g zu
Anfang und 1.6 g nach Abdestillieren des Reaktionswassers zugefügt).

Abdest. Reaktionswasser: 23 ccm (nach 8 Std.); ber. 27.5 ccm.
Säurezahl (nach 15 Std. Vakuum): 14.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.65 ccm 1n KOH;
MG ber. 1687, gef. 1210.

Anlagerung: 330 g PE, 14 ccm Triäthylamin, 85 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 2 Mol-% TS-Isopropylester:

5.625 mg Substanz ergeben 0.264 ccm N₂ b. 23°/710 Torr;

N ber. 5.21%, gef. 5.05%.

Eigenschaften: hellbraun, zäh.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:7.2:1.8)

Ansatz: 180 g Butandiol-(1,3) (2.00 Mol), 141 g Maleinsäureanhydrid (1.44 Mol),
70 g Terephthalsäuredimetzylester (0.36 Mol), 0.090 g Hydrochinon,
2,4 g p-Toluolsulfonsäure (Umesterungskatalysator, hiervon 0.8 g zu An-
fang und 1.6 g nach Abdestillieren des Reaktionswassers zugefügt).

Abdest. Reaktionswasser: 22 ccm (nach 7 Std.); ber. 26 ccm.

Säurezahl (nach 19 Std. Vakuum): 16.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.02 ccm 1n KOH;
MG ber. 1710, gef. 1960.

Anlagerung: 335 g PE, 16 ccm Triäthylamin, 80 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

5.658 mg Substanz ergeben 0.265 ccm N₂ b. 23°/712 Torr;

N ber. 4.86%, gef. 5.06%.

Eigenschaften: dunkelgelb, wenig zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.1:0.9).

Ansatz: 208 g Pentandiol-(1,5) (2.00 Mol), 159 g Maleinsäureanhydrid
(1.62 Mol), 35 g Terephthalsäuredimethylester (0.18 Mol), 0.090 g
Hydrochinon, 10 ccm einer 30proz. Lösung von Natriummethylat in
Methanol⁴³ (Umesterungskatalysator, zugefügt erst nach Abdestillieren
des Reaktionswassers).

Abdest. Reaktionswasser: 10 ccm (nach 5 Std.); ber. 29 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 14.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.45 ccm 1n KOH;
MG ber. 1805, gef. 1380.

Anlagerung: 330 g PE, 14 ccm Triäthylamin, 85 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:

5.160 mg Substanz ergeben 0.216 ccm N₂ b. 23°/712 Torr;

N ber. 5.06%, gef. 4.52%.

Eigenschaften: hellbraun, wenig zäh.

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:7.2:1.8).

Ansatz: 208 g Pentandiol-(1,5) (2.00 Mol), 141 Maleinsäureanhydrid (1.44 Mol), 70 g Terephthalsäuredimethylester (0.36 Mol), 0.090 g Hydrochinon, 10 ccm einer 30proz. Lösung von Natriummethylat in Methanol (Umesterrungskatalysator, zugefügt erst nach Abdestillieren des Reaktionswassers).

Abdest. Reaktionswasser: 15 ccm (nach 8 Std.); ber. 26 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 12.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.15 ccm 1n KOH;

MG ber. 1850, gef. 1740.

Anlagerung: 365 g PE, 13 ccm Triäthylamin, 82 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 5 Mol-% TS-Isopropylester:

6.119 mg Substanz ergeben 0.239 ccm N₂ b. 23°/710 Torr;

N ber. 4.49%, gef. 4.20%.

Eigenschaften: hellbraun, wenig zäh.

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:8.1:0.9).

Ansatz: 236 g Hexandiol-(1,6) (2.00 Mol), 159 g Maleinsäureanhydrid (1.62 Mol), 27 g Phthalsäureanhydrid (0.18 Mol), 0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 25 ccm (nach 3 Std.); ber. 32 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 5.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 0.97 ccm 1n KOH;

MG ber. 1951, gef. 2060.

Anlagerung: 390 g PE, 6 ccm Triäthylamin, 92 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 3 Mol-% TS-Isopropylester:

7.158 mg Substanz ergeben 0.303 ccm N₂ b. 24°/712 Torr;

N ber. 4.81%, gef. 4.55%.

Eigenschaften: gelblich, wenig zäh.

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:7.2:1.8).

Ansatz: 236 g Hexandiol-(1,6) (2.00 Mol), 141 g Maleinsäureanhydrid (1.44 Mol), 53 g Phthalsäureanhydrid (0.36 Mol), 0.090 g Hydrochinon.

Abdest. Reaktionswasser: 26 ccm (nach 2 Std.); ber. 32 ccm.

Säurezahl (nach 10 Std. Vakuum): 8.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.0 ccm 1n KOH;

MG ber. 1984, gef. 2000.

Anlagerung: 398 g PE, 9.5 ccm Triäthylamin, 82 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 1 Mol-% TS-Isopropylester:

5.422 mg Substanz ergeben 0.210 ccm N₂ b. 25°/725 Torr;

N ber. 4.37%, gef. 4.23%.

Eigenschaften: gelblich, wenig zäh.

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.1:0.9).

Ansatz: 177 g Hexandiol-(1,6) (1.50 Mol), 119 g Maleinsäureanhydrid (1.215 Mol), 26 g Terephthalsäuredimethylester (0.135 Mol), 0.070 g Hydrochinon, 10 ccm einer 30proz. Lösung von Natriummethylat in Methanol (Umesterungskatalysator, zugefügt erst nach Abdestillieren des Reaktionswassers).

Abdest. Reaktionswasser: 15 ccm (nach 5 Std.); ber. 22 ccm.

Säurezahl (nach 9 Std. Vakuum): 14.

MG-Bestimmung: 1 g Substanz verbraucht 1.15 ccm 1n KOH;

MG ber. 1945, gef. 1740.

Anlagerung: 288 g PE, 12 ccm Triäthylamin, 68 ccm Äthylenimin.

Analyse nach Polymerisation mit 10 Mol-% TS-Isopropylester:

4.793 mg Substanz ergeben 0.212 ccm N₂ b. 25°/711 Torr;

N ber. 4.57%, gef. 4.74%.

Eigenschaften: braun, wenig zäh.

2. Polymerisation der Äthyleniminopolyester.

Zur Polymerisation wurde der Äthyleniminopolyester meist erwärmt, mit einer bestimmten Menge Polymerisationsstarter versetzt und in Formen gegossen⁷. Die Startermenge errechnet sich nach folgender Formel:

$$1 \text{ Mol-\% Starter} = \frac{z \cdot \text{MG}_{\text{Starter}}}{\text{MG}_{\text{PE}} + z \cdot \text{MG}_{\text{ÄI}}} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{Äthyleniminopolyester}} \right] \text{ pro 100 g}$$

(Bei dieser Berechnung ist vorausgesetzt, dass die Äthylenimin-Addition an den ungesättigten Polyester quantitativ erfolgte, was tatsächlich jedoch meist nicht der Fall war.)

Die Giesstemperatur lag gewöhnlich zwischen 30 und 70°, bei besonders zähflüssigen Äthyleniminopolyestern um 90°. Vor dem Starterzusatz wurden die meisten Äthyleniminopolyester — die besonders viskosen ausgenommen — durch einen mit einem Pilz-Heizband umwickelten Trichter mit einem engmaschigen Drahtnetzfilter unter Anwendung von Vakuum filtriert, um Verunreinigungen, besonders Häutchen, zu entfernen, welche sich im vernetzten Produkt unter Umständen als Störstellen auswirken können⁸. Nach dem Einrühren des Starters wurde der Äthyleniminopolyester durch mehrere Minuten dauerndes Absaugen mit Hilfe einer Ölpumpe von den meisten Blasen und Mikrobläschen befreit. Als Giessformen dienten Messingformen, die sich auf einer Spiegelglasplatte befanden⁸. Die Glasplatte wurde mit einem Trennmittel überzogen, da sonst die Giessproben nach dem Härten sehr fest an der Glasunterlage haften bleiben würden. Als solches bewährte sich namentlich Polyäthylen, welches in Toluol gelöst

auf die Glasplatte aufgetragen wurde, worauf man das Lösungsmittel verdampfen liess. Die gegossenen Probekörper wurden in einem Trockenschrank erst mehrere Tage bei 50° langsam angehärtet, dann im "angehärteten" Zustand aus den Formen genommen, bei 50° weitergehärtet und schliesslich 24 Stunden bei 100° nachgehärtet.

Die auf Seite 14-18 behandelten Versuche über den Verlauf der Kalthärtung wurden folgendermassen ausgeführt: Zu 14 g des betreffenden Äthyleniminopolyesters, der sich in einem Aluminium-Näpfchen (auf einer Holzunterlage) befand, wurde aus einer Pipette die errechnete Startermenge zugetropft und innerhalb einer Minute gut eingerührt. Anschliessend wurden bis zur Härtung laufend die Temperatur (mittels eines eintauchenden Thermometers) und die Konsistenz des Äthyleniminopolyesters kontrolliert. Die Resultate dieser Versuche geben die Tabellen 4 und 5 wieder.

II. PRÜFUNG DER EIGENSCHAFTEN

1. Mechanische Eigenschaften.

Zur Beurteilung der Bindungskräfte im vernetzten Harz zogen wir in erster Linie die Zerreiissfestigkeit heran, in zweiter Linie die Schlagzähigkeit und die Kugeldruck-Härte.

Für die Prüfung der Zerreiissfestigkeit diente uns eine Prüfmaschine der Fa. Louis Schopper (Leipzig). Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 88 mm Min., die Einspannlänge der Probekörper 5 cm. Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an die DIN-Vorschrift Nr. 53.455. Die Zerreiissfestigkeit ergibt sich durch Division der an der Maschine abgelesenen Bruchlast durch den Querschnitt des Prüfkörpers. Da Blasen, Kerben und andere Störstellen in den Prüfkörpern zu niedrige Festigkeitswerte verursachen, wurden in die folgende Tabelle nur die Werte von solchen Probekörpern aufgenommen, deren Bruch nicht an Störstellen erfolgte. Da es sehr schwierig ist, Probekörper einigermaßen störstellenfrei herzustellen, musste ein nicht unerheblicher Teil der Prüfkörper ausgeschieden werden. Nur auf diese Weise war es möglich, die für verschiedene Harze ermittelten Festigkeitswerte miteinander zu vergleichen. Neben der Bruchlast zeigt die Maschine auch den Wert der Bruchdehnung an. Die hierfür abgelesenen Werte sind ebenfalls in der folgenden Tabelle enthalten, erscheinen uns jedoch nicht als sehr zuverlässig und wurden deshalb für die theoretische Auswertung nicht herangezogen. Bei der Bruchdehnung unserer Harze handelt es sich um eine elastische Dehnung, welche sofort nach dem Bruch wieder zurückgeht.

Die Schlagzähigkeit wurde nach DIN-Normblatt 53.453 an einem Dynstat-Gerät der Fa. Karl Frank (Mannheim) geprüft. Auch hierbei war es ausschlaggebend, dass die Prüfkörper keinerlei Störstellen aufwiesen; bereits sehr unscheinbare Kerben erniedrigen den Wert der Schlagzähigkeit bedeutend.

Von den zahlreichen Möglichkeiten zur Prüfung der Härte wählten wir die nach Brinell (VDE 0302). Hierbei wird bei einer bestimmten Belastung ($P = 50 \text{ kg}$) die Tiefe (t) des Eindrucks einer Stahlkugel (Durchmesser $D = 5 \text{ mm}$) innerhalb einer festgelegten Zeit (60 sec.) bestimmt. Errechnet wird die Härte dann nach folgender Formel:

$$H = \frac{P}{\pi \cdot D \cdot t} \text{ kg/cm}^2$$

Eine Zusammenfassung aller bei diesen Prüfungen erzielten Ergebnisse bringt die nachfolgende Tabelle.

Abkürzungen:

- TSI = p-Toluolsulfonsäure-isopropylester
- TSB = p-Toluolsulfonsäure-n-butylester
- TSÄ = p-Toluolsulfonsäure-äthylester
- TSM = p-Toluolsulfonsäure-methylester
- BSÄ = Benzolsulfonsäure-äthylester

Die Polymerisationstemperatur ist nur dann vermerkt, wenn sie von der üblichen Temperatur (s.o.) abweicht.

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
Poly-glykol-äthyleniminosuccinat (5:4)					
TSI	1	543	28	7.2	940
		530	27	6.1	
		556	30	6.9	
		560	24		
		505	28		
	2	338	20	7.1	
		359	20	7.2	
		312	18		
		370	20		

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
Poly-glykol-äthyleniminosuccinat (10:9)					
TSI	1	unbrauchbar			
	2	400	22	6.5	1210
		378	20	6.7	1265
		402		7.0	
				5.8	
	3	428	20		1320
Poly-diglykol-äthyleniminosuccinat (5:4)					
TSI	2	415	28	8.7	820
	3	400	27	8.5	880
		368	26	8.2	
		352	28		
		365	22		
		384			
	5	355	21		
	7	432	28		
	10	331	19		
		295	17		
		313			
Poly-diglykol-äthyleniminosuccinat (10:9)					
TSI	1	518	30	7.6	880
		531	28	7.6	900
		521	28		910
		515			
	2	492	26	8.5	960
				8.5	
				7.7	
Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (10:9)					
TSI	0.2	14	8		
		16	12		
		15			
	0.4	48	18		220
		56	18		
		52			

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²		Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)		
TSI	0.6	93	85	16	8.0 7.9 8.5 9.4 8.8 8.5	240		
		77		24				
	1	76	79	22		260		
		77		20				
		83		22				
		82		24				
		75		26				
	2	77		24		240	245	
		70	76	21				
		84		27				
	3	77	74	22		240		
		65		18				
		75		18				
		78		18				
	4	60	63	14		280		
		66		18				
		65		17				
		60		16				
	TSB	2	87	76		22	9.4 8.8 8.5	
65			18					
5		67	67	18				
		69		18				
		68		20				
		66		18				
		Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (15:14)						
TSI		1	62	53	18	220		
	50		16					
	43		18					

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigkeit kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)		
TSI	2	182	24	7.8	320		
		167		8.9			
		170		7.8			
		163		8.9			
	4	212	22	9.0			
		168					
		127					
	5	127	22				
TSB	2 20°	81	19		370		
		91		20			
		82		18			
		100		24			
	4 20°	76	20			320	
		87		20			
		78		22			
	1 20°	30	16				170
		43		16			
42		16					
2 20°	147	26		290			

Poly-propandiol-(1,2)-äthyleniminosuccinat (5:4)

TSI	1	251	15		1280
		244	16		
	2	485	22	4.6	
		493	26	4.7	
				4.3	
				4.1	
	3	336	14		
		350	16		
		356	16		
		351	20		

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
Poly-propandiol-(1,2)-äthyleniminosuccinat (10:9)					
TSI	1	522	29	4.2	1280
		417	24		
		445	27		
		450			1295
	2	404	24	4.1	
		460	23	4.2	1310
				4.4	
				4.4	
				4.9	
				4.7	
				4.7	
Poly-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)					
TSI	1	337	18	4.0	910
		396	22		
		320	16		
		351			1090
	2	250	16	4.7	
		236	16	4.1	
		235	14	4.2	
		235	14	5.2	
TSB	2	215	14		
Poly-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (10:9)					
TSI	1	300	16	4.3	1220
				4.6	
				4.8	
	2				
	3	296	12		
		245	13		
		273			
	4	250	16	4.6	
		272	15		
	5	235	12		1100
		238	11		
		200	13		

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
----------------------	--	----------------------------------	------------------------	---	--

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)

TSI	0.6	328	22	6,7	1040
	1	341	20		
	2	343	24	6.9	1050
		328	17	5.3	1040
		350	18	5.0	
		<u>338</u>		6.0	

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (10:9)

TSI	1	412	22	5.2	
		413	22		
	3	412	16	4.8	1380
		<u>412</u>		4.9	
	3	mit Aceto- phenon 1%	13	6.0	1270
		309		5.8	
				7.7	
		3%	16	6.1	1230
		315	17	6.2	
		366			
		5%	12	5.9	1280
		311		6.1	

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (20:19)

TSI	1	363	22	3.9	1240
		370	22		
		425	24		
	2	260	16	3.5	1250
		262	16	3.7	
		333	20	3.0	
		282	16		
		249	14		
		268	14		
		272	16		
	3	240	14	3.1	1250
		250	16	3.8	
		259	17	3.2	

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
----------------------	--	----------------------------------	------------------------	---	--

Poly-1,2,3-trimethyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)

TSI	1	328	17	4.8	4.8	930
				4.9		
	2	357	22	4.5		
		332	18	5.0		

Poly-1,2-dimethyl-3-propyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)

TSI	1	117	6		4.5	900
	2	267	14	4.6		
		223	9	4.4		

Poly-2,2-dimethyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)

TSI	5	272	12	4.0	4.4	1570
		245	10	4.9		

Poly-2-äthyl-2-butyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)

TSI	2				2.5	915
	3	härtet zu langsam				
	5	226	16	2.8		
		207	16	2.4		
		277	17	2.6		
				2.1		
	10	212	15			
		197	15			

Poly-butandiol-(1,4)-äthyleniminosuccinat (5:4)

TSI	1	208	10		5.6	860
		210	12			
		223	12			
		238	12			
	2	210	12	5.4		
	3	179	10	5.3		
		182	10	6.9		
		199	12	5.3		

Starter Art Mol-%			Festigkeit kg/cm ²	Bruch dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
Poly-butandiol-(1,4)-äthyleniminosuccinat (10:9)						
TSI	3		327	17	4.7	4.7
			318	16	4.5	
			405	22	4.7	
			332	16	4.9	
			347	16	4.8	
			346		4.7	
				4.7		
				4.4		
	5		350	15		1160 } 1155 1150 }
Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (5:4)						
TSI	1		128	6		
			120	6		
			112	5		
		120				
2			210	12	3.7	4.0
					4.2	
					4.1	
		215				
5			210	10	4.1	580
			226	12		
Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (10:9)						
TSI	1		172	8		
	2		235	15	3.4	870
3			215	12	4.0	980
			222	12	4.2	890
			227	14	3.5	930
			220		3.8	920
5			202	12		910
3	nicht nach- gehärtet		209	19		
TSM	1	20°	117	13		
			72	10		
			76	9		
			88			
2	20°	190	20			
		194	22			
		192				

Starter Art Mol-%			Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
TSÄ	5	20°	245	19		850
			198	19		780
	10	20°	189	17		890
			180	19		770
			235	20		
			187	16		
BSÄ	5	20°	215	16		930
			214	15		810
	10	20°	183	15		890
						790
	10	20° nach 5 h	35	11		
			33	11		
			35	12		
			34	9		
			39	14		
		nach 24 h	67	10		
			72	10		
			63	10		
			63	9		
			63	10		
		nach 3 Tagen	188	12		
			160	10		
			167	10		
			186	13		
		nach 7 Tagen	164	11		
			165	10		

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Gewichts- zunahme (%)
TSI 3	Nachträgl. Behandlung der ausgehärteten Prüfkörper mit verschiedenen Lösungsmitteln (7 Tage bei 20°):				
	H ₂ O	217	11		1.0
	HCl (5%)	195	18		1.2
		169	18		1.2
	NaOH (5%)	204	19		0.9
		186	18		0.9
	Aceton	363	24	5.0	0.7
		313	24	6.2	0.6
		343	28	5.7	0.6
		335	26	6.0	0.5
		315	15	6.4	0.6
	Aceton, anschl. 4 h b. 80°	212	9		
	Ligroin	254	15	4.8	0.22
		310	24	4.8	0.22
				4.8	
				5.3	
	Tetrachlork.	233	21	4.6	0.11
		250	22	4.9	0.18
		203	18	4.3	0.11
				4.5	
TSI 3	mit Aceto- phenon				Härte kg/cm ² (60 s.)
	1%	196	18	4.2	800
		189	17	4.3	
		177	13	4.6	
				4.4	
	2%	144	12	4.0	780
		173	12	3.9	
				4.1	

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
TSI	mit Aceto- phenon				
	3%	178 } 208 238 }	16 18	3.8 } 3.8 3.8 }	780
	5%	zerspringt beim Härten			

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (15:14)

TSI	1	199	10		
	2	198	10		980
	3	222	21	3.5	905
		201 } 203	14		
	5	205	10	3.7	830
		204	14	4.0	
		192	13	3.6	
				3.3	

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (5:4)

TSI	0.6	26	6		
	2	59	5		280
		65	13		
		74 } 64	16		
		60	12		
	3	134	13	3.6	3.7
				3.4	
	5	155 } 140	12	3.5	
		159	15	3.7	
		113	11	4.1	
				3.9	

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (10:9)

TSI	1	229	23	4.0	620
				3.2	
	5	207 } 215	20	3.9	720
		190	18		
		234	18		

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
----------------------	--	----------------------------------	------------------------	---	--

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (3.5:1.5:4)

TSI	3		177	8		1210	1205
			164			1200	
	5		210	10	4.9 5.0 4.9 4.9 } 4.9	1210	
TSÄ	3	20°	310	17			1070
	5	20°	270	16		1030	
			270	20		1040	
			250	17		1140	
BSÄ	3	20°	238	13		1070	1100
	5	20°	266	19		1130	
			325	25			
			283	21			

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (7:3:9)

TSI	1		271	11	6.1 5.1 5.6 }		1170
	3		252	12		1160	
			290	13		1180	
			358	15			
	5				5.3		
	10		191	8		1220	
						1240	
	3	nicht nach- gehärtet	287	26			
			326	29			
			316	26			

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
----------------------	--	----------------------------------	------------------------	---	--

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (5:5:9)

TSI	1	224	13		
	2	294	13	5.2	
	3	295	14		
	5	233	12	6.0	
		223	10	5.75	
		221	11	4.9	
				4.9	
	3	nicht nach- gehärtet	245		
			251		

248

248

5.3

1070

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (3:7:9)

TSI	1	205	10		
		213	20		
	2	259	13	4.3	
				4.7	
	3	196	10		
		196	9		
		250	13		
	5	206	11		
TSB	2	223	22	5.0	
				4.6	
	5	207	16	5.3	
		270	21		
		200	15		

218

226

225

4.8

810

905

1000

970

Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (7:3:9)

TSI	1	445	18		
		446	16		
	2	400	22	6.0	
		470	22	5.8	
				6.6	
	3	400	22	6.4	
		403	18	6.4	

427

6.2

820

860

800

930

910

940

780

810

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)	
Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (5:5:9)						
TSI	1	264	12	5.2	580	
				5.2		
	3	256	13	5.0		
		305	14	6.0		
	5	313	13			
		280	15			
Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (3:7:9)						
TSI	1	57	10		320	
		65	11			
		45	6			
		47	6			
	3	208	13	7.6		
	5	227	14	6.5		
		180	11	7.2		
		187	12			
Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (7:3:9)						
TSI	1	289	22	8.5		430
		296	22			
		312	22			
	2	280	23			
		281	22			
		321	20			
		310	24			
		283	20			
				9.0		
T SB	1	295	22	9.0	440	
		290	22			
		290	20			
			290			
	2	280	20	8.5		
		280	20	9.9		
		286	20			
		310	22			

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (5:5:9)					
TSI	1	unbrauchbar			250
	2	76	15		
		88	20		
		73	14		
		83	16		
		88	22		
	5	165	17	9.2	
		168	20	9.7	
		163	20	9.4	
				8.5	
				9.2	
Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (3:7:9)					
TSI	1	unbrauchbar			250
	2	139	17	8.9	
		179	24	9.1	
	3	161	20		
	5	172	24	10.1	
		142	22	8.4	
		170	28	8.4	
Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminomethylensuccinat (10:9)					
TSI	3	592	32	9.3	1050
		561	24	9.5	
	5	560	28	9.2	
Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminomethylensuccinat (10:9)					
TSI	3	13	0		1030
	5	17	3		
		18	1		

Starter Art Mol-%	Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
----------------------	----------------------------------	------------------------	---	--

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylensuccinat
(10:6:3)

TSI	3	222	18	6.8	7.4
		203		7.5	
5		240	17	8.4	
		234	17	6.8	
		209	19		
		216	14		
		208	16		

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylensuccinat
(10:7:2)

TSI	1	29	10		7.5
		31		12	
		33		12	
		27		8	
5		242	28	8.0	
		250	25	7.1	
		236	21	7.7	
				7.4	

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylen-
succinat (10:7.5:1.5)

TSI	2	78	18		7.7
		71		17	
		82		20	
3		250	22	8.1	
				7.8	
				7.4	
				7.4	
5		258	24		
		262			
		300			
		249			

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
----------------------	--	----------------------------------	------------------------	---	--

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylensuccinat (10:8:1)

(10:8:1)							
TSI	3	197	}	19	9.2	}	8.5
		217		19	8.6		
					8.7		
	5	220		19	8.8		
		192		18	8.3		
					7.7		

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:8.1:0.9)

TSI	1	unbrauchbar			
	2	345	20	6.8	7.1
				7.8	
		344		7.5	
	3		16	6.9	
				6.8	
	5	376	18	6.7	1320

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:7.2:1.8)

TSI	3	360	337	18	7.1	7.3	1210
		356		19	7.8		
		357		20	7.4		
		312		15	7.7		
	5	302		14	6.5		

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrachlorphthalat (10:8.1:0.9)

TSI	2	345	8		1300	1325
	5	305	10	4.8	1350	
		320	11	5.6		
			12	4.7	5.0	
				4.7		

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg · cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
----------------------	--	----------------------------------	------------------------	---	--

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrahydrophthalat (10:8.1:0.9)

TSI	2	362	18	6.4	1320
		394		5.7	
				6.9	
				5.9	
				5.9	
	3	397	20	6.1	1290
		433			
		396			
		358			
	5	302	12	5.7	1300

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrahydrophthalat (10:7.2:1.8)

TSI	3	548	17	5.8	1260
		498		6.0	
		588		6.1	
	5	400	21	6.2	1310
		330		5.9	
				6.1	

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrahydrophthalat (10:6.3:2.7)

TSI	5	403	20	7.7	8.0
				8.3	
	10	412	20		1240

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-isophthalat (10:8.1:0.9)

TSI	3	325	15	3.1	1370
		306		3.1	
		317		3.6	
	5	315	14	3.5	1260
		353		3.7	
		343			

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
----------------------	--	----------------------------------	------------------------	---	--

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-isophthalat (10:7.2:1.8)

TSI	3	205	210	10	5.5	5.6	
		207		9	5.5		
		217		14	5.7		
					5.4		
	5	515	522	20	5.4		1330
		530		20	6.2		1260

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-isophthalat (10:6.3:2.7)

TSI	3	60	}	<u>53</u>	17
		64			31
		48			16
		47			20
		47			23
	5	zerspringt beim			
	10	Nachhärten			

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.55:0.45)

TSI	2	286	302	14			1340
		318		16			
	3	412	390	23	4.6	4.9	1350
					5.1		
	5	368		14	4.8		1360
					5.1		
					5.1		

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.1:0.9)

TSI	1	302	336	24			
		370		27			
	2	405	444	16	6.5		1320
	3	430		21	6.4	6.0	
		500		22	5.2		
	5	380	382	17	6.1		
		385		16	5.9		

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte kg/cm ² (60 s.)
----------------------	--	----------------------------------	------------------------	---	--

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:7.65:1.35)

TSI	2	372	}	<u>366</u>	17	6.1	}	6.7	1300
						7.1			
	3	360	17	6.0					
				7.3					
				6.6					
	5	286			14	6.9			1190

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:7.2:1.8)

TSI	2	295	} 320	21	3.9	} 4.0	1170
				4.3			
				3.8			
	3	312		22	4.0		
	5	336		22			
		336		26			

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.1:0.9)

TSI	2	unbrauchbar				
	3					
	5	62	} <u>54</u>	14	2.6	} 2.8
		56		11	2.7	
		49		10	3.2	
		51		11		

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:7.2:1.8)

TSI	5	30	8		
-----	---	----	---	--	--

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:8.1:0.9)

TSI	1	221	}	11	}	4.4	640
		198		12			
	3	234	<u>212</u>	12	4.8		
				4.1			
	5	200		15	4.7		
				4.0			
	10	206		14			

Starter Art Mol-%		Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Schlag- zähigk. kg·cm/cm ²	Härte. kg/cm ² (60 s.)
----------------------	--	----------------------------------	------------------------	---	---

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:7.2:1.8)

TSI	1	93	} 96	10	280
		99		7	
	2	155	} 149	12	
	3	142		12	
		159		14	
	5			5.5	
				6.0	
				5.9	
	10	140		14	

Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.1:0.9)

TSI	5	62	} 57	10	3.5
		52		10	
	10	58		10	
				3.6	
				3.4	
				3.7	
				3.2	

2. Wasseraufnahmefähigkeit.

Für die Feststellung des Wasseraufnahmevermögens von Kunststoffen existiert noch kein einheitliches Prüfverfahren⁴⁴. In Anlehnung an die hierfür üblichen Methoden sägten wir aus Probekörpern, welche beim Zerreißversuch hohe Festigkeiten ergeben hatten, kleine Prüfkörper der Abmessungen 3cm x 2cm x Proben-dicke (ca. 0.4 cm) (Gesamtfläche 16 cm²) aus. Diese wurden gewogen und in destilliertes Wasser gelegt. Nach 7 Tagen wurden die Prüfkörper aus dem Wasser herausgenommen, mit Filterpapier sorgfältig abgetrocknet und wiederum gewogen. Die Prüfkörper wurden dann 30 Minuten in kochendes destilliertes Wasser gelegt, danach abgetrocknet und erneut gewogen.

In der folgenden Tabelle sind die Gewichtszunahmen in Prozent aufgeführt. Auch bei den Kochproben bezieht sich die Gewichtszunahme immer auf das ursprüngliche Trockengewicht vor Beginn des gesamten Versuchs.

Die Bezeichnung "angegriffen" bedeutet, dass die ursprünglichen Oberflächen des Prüfkörperchens nicht mehr intakt, sondern durch teilweises Abbröckeln von Bruchstücken zerstört sind.

Harz	Gewichtszunahme (%)	
	20° 7 Tage	100° 30 Min.
Poly-glykol-äthyleniminosuccinat (5:4)	zerfällt	-
Poly-glykol-äthyleniminosuccinat (10:9)	2.77	3.35
Poly-diglykol-äthyleniminosuccinat (5:4)	7.1	angegriffen
Poly-diglykol-äthyleniminosuccinat (10:9)	3.03	3.29
Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (10:9)	14.2 (sehr rissig)	angegriffen
Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (15:14)	13.2 (sehr rissig)	angegriffen
Poly-propandiol-(1,2)-äthylenimino- succinat (5:4)	4.42 (rissig)	zerfallen
Poly-propandiol-(1,2)-äthylenimino- succinat (10:9)	1.85	2.43
Poly-propandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat (5:4)	1.18	1.37
Poly-propandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat (10:9)	1.40	1.53
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat (5:4)	1.19	1.50
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat (10:9)	1.17	1.50
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat (20:19)	0.93	1.21
Poly-1,2,3-trimethyl-propandiol-(1,3)- äthyleniminosuccinat (5:4)	0.73	0.97
Poly-1,2-dimethyl-3-propyl-propandiol-(1,3)- äthyleniminosuccinat (5:4)	0.44	0.63
Poly-2,2-dimethyl-propandiol-(1,3)- äthyleniminosuccinat (5:4)	0.82	1.10
Poly-2-äthyl-2-butyl-propandiol-(1,3)- äthyleniminosuccinat (5:4)	0.43	0.59

Harz	Gewichtszunahme (%)	
	20° 7 Tage	100° 30 Min.
Poly-butandiol-(1,4)-äthylenimino-succinat (5:4)	1.25	1.39
Poly-butandiol-(1,4)-äthylenimino-succinat (10:9)	1.07	1.33
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino-succinat (5:4)	1.53	1.77
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino-succinat (10:9)	1.20	1.34
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino-succinat (15:14)	1.13	1.32
Poly-hexandiol-(1,6)-äthylenimino-succinat (5:4)	1.36	1.60
Poly-hexandiol-(1,6)-äthylenimino-succinat (10:9)	0.77	1.14
Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (3,5:1,5:4)	0.93	1.23
Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (7:3:9)	0.72	0.91
Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (5:5:9)	0.71	0.84
Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (3:7:9)	0.73	0.91
Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (7:3:9)	2.63	3.12
Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (5:5:9)	3.80	4.05
Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (3:7:9)	9.9 (rissig)	angegriffen und rissig
Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (7:3:9)	8.7 (sehr rissig)	angegriffen

Harz	Gewichtszunahme (%)	
	20° 7 Tage	100° 30 Min.
Poly-diglykol-triglykol- äthyleniminosuccinat (5:5:9)	11.8 (sehr rissig)	angegriffen
Poly-diglykol-triglykol- äthyleniminosuccinat (3:7:9)	13.2 (sehr rissig)	angegriffen
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino- methylensuccinat (10:9)	2.07	2.72
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino- methylensuccinat (10:9)	angegriffen	-
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino- succinat-äthyleniminomethylen- succinat (10:6:3)	2.46	2.92
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino- succinat-äthyleniminomethylen- succinat (10:7:2)	2.44	2.78
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino- succinat-äthyleniminomethylen- succinat (10:7.5:1.5)	2.66	2.92
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino- succinat-äthyleniminomethylen- succinat (10:8:1)	2.77	3.03
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat-phthalat (10:8.1:0.9)	0.96	1.20
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat-phthalat (10:7.2:1.8)	0.97	1.25
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat-tetrachlorphthalat (10:8.1:0.9)	0.81	1.37
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat-tetrahydrophthalat (10:8.1:0.9)	0.85	1.28
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino- succinat-tetrahydrophthalat (10:7.2:1.8)	0.97	1.66

Harz	Gewichtszunahme (%)	
	20° 7 Tage	100° 30 Min.
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino-succinat-tetrahydrophthalat (10:6.3:2.7)	1.53	2.40
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino-succinat-isophthalat (10:8.1:0.9)	0.99	1.76
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino-succinat-isophthalat (10:7.2:1.8)	1.44	2.37
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino-succinat-isophthalat (10:6.3:2.7)	4.30	angegriffen und rissig
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino-succinat-terephthalat (10:8.55:0.45)	0.83	1.27
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino-succinat-terephthalat (10:8.1:0.9)	0.58	1.03
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino-succinat-terephthalat (10:7.65:1.35)	0.70	1.20
Poly-butandiol-(1,3)-äthylenimino-succinat-terephthalat (10:7.2:1.8)	1.49	1.78
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino-succinat-terephthalat (10:8.1:0.9)	6.20	angegriffen
Poly-pentandiol-(1,5)-äthylenimino-succinat-terephthalat (10:7.2:1.8)	angegriffen	-
Poly-hexandiol-(1,6)-äthylenimino-succinat-phthalat (10:8.1:0.9)	0.57	0.78
Poly-hexandiol-(1,6)-äthylenimino-succinat-phthalat (10:7.2:1.8)	0.60	0.88
Poly-hexandiol-(1,6)-äthylenimino-succinat-terephthalat (10:8.1:0.9)	3.74	angegriffen u. sehr rissig

3. Chemikalienbeständigkeit.

Einheitliche Methoden zur Prüfung der Beständigkeit von Kunststoffen gegen Säuren, Alkalien und organische Lösungsmittel sind noch nicht festgelegt⁴⁵. Wir stellten zu diesem Zweck aus zerrissenen Probekörpern, welche beim Reissversuch gute Festigkeiten geliefert hatten, durch Aussagen Prüfkörperchen der Abmessungen 2 cm x 0.5 cm x Probendicke (ca. 0.4 cm) her (Gesamtoberfläche 4 cm²), setzten jedes dieser Prüfkörperchen in einem Reagensglas der Einwirkung eines bestimmten Reagens aus und beurteilten nach 7 Tagen und nach 4 Wochen die Änderung im Aussehen.

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
<u>Poly-glykol-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	teilw. in kl. Flocken zerfallen	völlig zerfallen
Salzsäure 5%	in Brocken u. Flocken zerfallen	völlig zerfallen
Essigsäure 8%	in Brocken zerfallen	völlig zerfallen
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-glykol-äthyleniminosuccinat (10:9)</u>		
Salzsäure 20%	wenige Flöckchen, fast unverändert	teilw. in Flöckchen zerfallen
Salzsäure 5%	ganz wenige Flöckchen	nur zum kl. Teil in Flöckchen zerf.
Essigsäure 8%	unverändert	unverändert
Natronlauge 20%	schwach angelöst, fast unverändert	teilw. aufgelöst
Natronlauge 5%	etwas angelöst	teilw. aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
<u>Poly-diglykol-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	in Flöckchen zerfallen	völlig aufgelöst, Lösung trübe
Salzsäure 5%	in Brocken u. Flocken zerfallen	in Brocken u. Flocken zerf.
Essigsäure 8%	rissig	rissig
Natronlauge 20%	zum gr. Teil aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	zum gr. Teil aufgelöst	fast völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-diglykol-äthyleniminosuccinat (10:9)</u>		
Salzsäure 20%	in Flöckchen zerfallen	teilw. aufgelöst
Salzsäure 5%	teilw. in Flocken zerf.	in Brocken u. Flocken zerf.
Essigsäure 8%	an den Kanten rissig	teilw. zerfallen
Natronlauge 20%	etwas angelöst	teilw. aufgelöst
Natronlauge 5%	etwas angelöst	teilw. aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (10:9)</u>		
Salzsäure 20%	in Flocken zerfallen	völlig aufgelöst
Salzsäure 5%	in Brocken u. Flocken zerfallen	in Brocken u. Flocken zerfallen
Essigsäure 8%	in Brocken zerfallen	in Brocken zerfallen
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	leicht rissig
Petroläther	"	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	in Brocken zerf.	in Brocken zerf.

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
<u>Poly-triglykol-äthyleniminosuccinat (15:14)</u>		
Salzsäure 20%	in Flocken zerfallen	völlig aufgelöst
Salzsäure 5%	in Brocken u. Flocken zerfallen	in Brocken u. Flocken zerfallen
Essigsäure 8%	in Brocken zerfallen	in Brocken zerfallen
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	leicht rissig
Petroläther	"	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	in Brocken zerfallen	in Brocken zerfallen
<u>Poly-propandiol-(1,2)-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	teilw. in Flöckchen zerf.	zum grossen Teil in Flöckchen zerf.
Salzsäure 5%	einige Splitter	in Brocken zerf.
Essigsäure 8%	wenige Splitter	in Brocken zerf.
Natronlauge 20%	teilw. aufgelöst	fast völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	fast völlig aufgel.	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-propandiol-(1,2)-äthyleniminosuccinat (10:9)</u>		
Salzsäure 20%	einige Flöckchen	teilw. in Flocken zerf.
Salzsäure 5%	wenige Splitter	einige Splitter
Essigsäure 8%	wenige Splitter	einige Splitter
Natronlauge 20%	schwach angelöst	teilw. aufgelöst
Natronlauge 5%	teilw. aufgelöst, in Brocken zerf.	fast völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
<u>Poly-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	einige Flöckchen
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (10:9)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
<u>Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (10:9)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (20:19)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-1,2,3-trimethyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	rissig
Aceton	in Brocken zerfallen	in Brocken zerfallen
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	in Flocken zerfallen	in Flocken zerfallen

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
<u>Poly-1,2-dimethyl-3-propyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	angequollen	teilw. in Brocken zerfallen
Aceton	in Brocken zerfallen	in Brocken zerf.
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	in Brocken zerfallen	in Brocken zerf.
Tetrachlorkohlenst.	in Flöckchen zerfallen	in Flöckchen zerf.

Poly-2,2-dimethyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)

Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-2-äthyl-2-butyl-propandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat (5:4)

Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	rissig
Aceton	sehr rissig, teilw. zerfallen	sehr rissig, teilw. zerfallen
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	rissig, teilw. zerfallen	in Brocken zerf.
Tetrachlorkohlenstoff	unverändert	rissig

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
<u>Poly-butandiol-(1,4)-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	einige Flöckchen	grösstenteils zerf.
Salzsäure 5%	wenige Splitter	in einige Brocken zerfallen
Essigsäure 8%	unverändert	unverändert
Natronlauge 20%	"	etwas angelöst
Natronlauge 5%	"	etwas angelöst
Alkohol	"	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-butandiol-(1,4)-äthyleniminosuccinat (10:9)</u>		
Salzsäure 20%	wenige Splitter	einige Splitter
Salzsäure 5%	unverändert	wenige Splitter
Essigsäure 8%	"	unverändert
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
<u>Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (10:9)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat (15:14)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (5:4)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	etwas angelöst
Natronlauge 5%	"	unverändert
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	in Brocken zerfallen	in Brocken zerfallen
<u>Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (10:9)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
Essigsäure 8%	unverändert	unverändert
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	wenige Splitter	einige Splitter

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (3.5:1.5:4)

Salzsäure 20%	wenige Splitter	einige Splitter
Salzsäure 5%	unverändert	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (7:3:9)

Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (5:5:9)

Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat (3:7:9)

Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (7:3:9)

Salzsäure 20%	einige Splitter	teilw. in Flocken zerfallen
Salzsäure 5%	wenige Splitter	teilw. in Brocken zerfallen
Essigsäure 8%	unverändert	unverändert
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	wenige Splitter	wenige Splitter

Poly-butandiol-(1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (5:5:9)

Salzsäure 20%	teilw. in Flocken zerfallen	grösstenteils zerf.
Salzsäure 5%	einige Splitter	in Brocken zerfallen
Essigsäure 8%	unverändert	unverändert
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol - (1,3)-triglykol-äthyleniminosuccinat (3:7:9)

Salzsäure 20%	völlig in Flocken zerfallen	völlig aufgelöst
Salzsäure 5%	völlig in Brocken u. Flocken zerf.	völlig in Brocken u. Flocken zerf.
Essigsäure 8%	rissig	sehr rissig
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (7:3:9)

Salzsäure 20%	in Flocken zerfallen	völlig aufgelöst
Salzsäure 5%	in Brocken u. Flocken zerfallen	in Brocken u. Flocken zerfallen
Essigsäure 8%	rissig	rissig
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	etwas rissig
Petroläther	"	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	einige Flocken

Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (5:5:9)

Salzsäure 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Salzsäure 5%	in Brocken u. Flocken zerfallen	in Brocken u. Flocken zerfallen
Essigsäure 8%	rissig	rissig
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-diglykol-triglykol-äthyleniminosuccinat (3:7:9)

Salzsäure 20%	völlig zerfallen	völlig aufgelöst
Salzsäure 5%	in Brocken zerfallen	in Brocken zerf.
Essigsäure 8%	rissig	rissig
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	leicht rissig
Aceton	leicht rissig	etwas rissig
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminomethylensuccinat (10:9)

Salzsäure 20%	teilw. in Flocken zerfallen	fast völlig in Flocken zerf.
Salzsäure 5%	wenige Flocken	grossenteils in Flocken zerf.
Essigsäure 8%	ganz wenige Flocken	teilw. in Flocken zerfallen
Natronlauge 20%	unverändert	leicht angelöst
Natronlauge 5%	"	leicht angelöst
Alkohol	"	etwas rissig
Aceton	"	rissig
Petroläther	"	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminomethylensuccinat (10:9)

Salzsäure 20%	fast völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Salzsäure 5%	etwas rissig	sehr rissig, teilw. aufgelöst
Essigsäure 8%	etwas rissig	rissig
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
Alkohol	etwas rissig	etwas rissig
Aceton	etwas rissig	etwas rissig
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylen-succinat (10:6:3)

Salzsäure 20%	einige Flocken	grossenteils in Brocken u. Flocken zerfallen
Salzsäure 5%	wenige Splitter	sehr rissig
Essigsäure 8%	unverändert	etwas rissig
Natronlauge 20%	leicht angelöst	teilw. aufgelöst
Natronlauge 5%	wenige Flocken	teilw. aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	etwas rissig
Petroläther	"	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylen-succinat (10:7:2)

Salzsäure 20%	einige Flocken	grossenteils zerf.
Salzsäure 5%	unverändert	rissig
Essigsäure 8%	"	etwas rissig
Natronlauge 20%	etwas angelöst	grossenteils aufgel.
Natronlauge 5%	unverändert	teilw. aufgelöst
Alkohol	"	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthyleniminomethylen-succinat (10:7.5:1.5)

Salzsäure 20%	einige Splitter	grossenteils zerf.
Salzsäure 5%	unverändert	rissig
Essigsäure 8%	"	etwas rissig

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
Natronlauge 20%	etwas angelöst	grossenteils aufgel.
Natronlauge 5%	unverändert	teilw. aufgelöst
Alkohol	"	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-äthylenimomethylen-succinat (10:8:1)

Salzsäure 20%	einige Flocken, rissig	grossenteils zerf.
Salzsäure 5%	unverändert	rissig
Essigsäure 8%	"	etwas rissig
Natronlauge 20%	etwas angelöst	teilw. aufgelöst
Natronlauge 5%	unverändert	etwas angelöst
Alkohol	"	unverändert
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:8.1:0.9)

Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:7.2:1.8)

Salzsäure 20%	wenige Splitter	einige Splitter
Salzsäure 5%	unverändert	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	''	''
Petroläther	''	''
Benzol	''	''
Tetrachlorkohlenstoff	''	''

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrachlorphthalat (10:8.1:0.9)

Salzsäure 20%	wenige Splitter	teilw. zerfallen
Salzsäure 5%	unverändert	rissig, einige Flok- ken
Essigsäure 8%	''	unverändert
Natronlauge 20%	''	''
Natronlauge 5%	''	''
Alkohol	''	''
Aceton	''	rissig, einige Splitter
Petroläther	''	unverändert
Benzol	''	''
Tetrachlorkohlenstoff	''	''

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrahydrophthalat (10:8.1:0.9)

Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	''	unverändert
Essigsäure 8%	''	''
Natronlauge 20%	''	''
Natronlauge 5%	''	''
Alkohol	''	''
Aceton	''	''
Petroläther	''	''
Benzol	''	''
Tetrachlorkohlenstoff	''	''

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrahydrophthalat (10:7.2:1.8)

Salzsäure	unverändert	teilw. in feine Splitter zerf.
Salzsäure 5%	''	unverändert
Essigsäure 8%	''	''
Natronlauge 20%	''	''
Natronlauge 5%	''	''

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	"	etwas rissig, einige Splitter
Petroläther	"	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-tetrahydrophthalat (10:6.3:2.7)

Salzsäure 20%	einige Flocken	grossenteils zerf.
Salzsäure 5%	unverändert	rissig, teilw. in Brocken zerf.
Essigsäure 8%	"	etwas rissig
Natronlauge 20%	etwas angelöst	teilw. aufgelöst
Natronlauge 5%	einige Flocken	angelöst, etwas rissig
Alkohol	etwas rissig	rissig, einige Flocken
Aceton	in Brocken u. Flocken zerfallen	in Brocken und Flocken zerf.
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	etwas zerfallen	grossenteils in Flocken zerf.

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-isophthalat (10:8.1:0.9)

Salzsäure 20%	unverändert	teilw. in Flocken zerfallen
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-isophthalat (10:7.2:1.8)

Salzsäure 20%	wenige Splitter	grossenteils in Flocken zerf.
---------------	-----------------	-------------------------------

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
Salzsäure 5%	unverändert	etwas rissig
Essigsäure 8%	"	unverändert
Natronlauge 20%	"	leicht angelöst
Natronlauge 5%	"	unverändert
Alkohol	"	"
Aceton	etwas rissig	grossenteils zerf. in Brocken u. Flocken
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-isophthalat (10:6.3:2.7)

Salzsäure 20%	völlig in Flocken zerf.	völlig in Flocken zerfallen
Salzsäure 5%	rissig, teilw. zerfallen	in Brocken und Flocken zerf.
Essigsäure 8%	etwas rissig	rissig
Natronlauge 20%	fast völlig aufgel.	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	fast völlig aufgel.	völlig aufgelöst
Alkohol	sehr rissig	sehr rissig
Aceton	rissig, etwas zerfallen	rissig, teilw. zerf.
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	etwas rissig
Tetrachlorkohlenstoff	etwas zerfallen	teilw. zerfallen

Poly-butandiol-(1,3)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.55:0.45)

Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen

Poly-butandiol- (1,3) -äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.1:0.9)

Salzsäure 20%	wenige Splitter	grossenteils aufgel.
Salzsäure 5%	unverändert	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	rissig
Petroläther	"	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol- (1,3) -äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:7.65:1.35)

Salzsäure 20%	unverändert	wenige Splitter
Salzsäure 5%	"	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	rissig
Petroläther	"	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-butandiol- (1,3) -äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:7.2:1.8)

Salzsäure 20%	teilw. in Flocken zerfallen	fast völlig in Flocken zerf.
Salzsäure 5%	unverändert	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	teilw. in Flocken zerf.	grossenteils zerf.
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen
<u>Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.1:0.9)</u>		
Salzsäure 20%	in Brocken u. Flocken zerfallen	völlig in Flocken zerfallen
Salzsäure 5%	unverändert	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	rissig	rissig
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-pentandiol-(1,5)-äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:7.2:1.8)</u>		
Salzsäure 20%	in Brocken u. Flocken zerfallen	völlig in Flocken zerfallen
Salzsäure 5%	unverändert	etwas rissig
Essigsäure 8%	"	unverändert
Natronlauge 20%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Natronlauge 5%	völlig aufgelöst	völlig aufgelöst
Alkohol	unverändert	unverändert
Aceton	teilw. in Brocken u. Flocken zerf.	teilw. in Brocken u. Flocken zerf.
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"
<u>Poly-hexandiol-(1,6)-äthyleniminosuccinat-phthalat (10:8.1:0.9)</u>		
Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	"	"
Petroläther	"	"
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Reagens	Aussehen	
	nach 1 Woche	nach 4 Wochen

Poly-hexandiol- (1,6) -äthyleniminosuccinat-phthalat (10:7.2:1.8)

Salzsäure 20%	unverändert	unverändert
Salzsäure 5%	"	"
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	"	"
Natronlauge 5%	"	"
Alkohol	"	"
Aceton	etwas rissig	etwas rissig
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	"	"
Tetrachlorkohlenstoff	"	"

Poly-hexandiol- (1,6) -äthyleniminosuccinat-terephthalat (10:8.1:0.9)

Salzsäure 20%	in Brocken und Flocken zerfallen	in Brocken und Flocken zerf.
Salzsäure 5%	unverändert	unverändert
Essigsäure 8%	"	"
Natronlauge 20%	grossenteils aufgel.	völlig zerf., gros- senteils aufgelöst
Natronlauge 5%	grossenteils aufgel.	völlig aufgelöst
Alkohol	rissig	rissig
Aceton	rissig	rissig
Petroläther	unverändert	unverändert
Benzol	etwas rissig	rissig
Tetrachlorkohlenstoff	unverändert	unverändert

Literaturverzeichnis

- 1) W.H. Carothers u. J.A. Arvin, J.Amer.chem.Soc. 51, 2560 (1929).
- 2) E. Müller, Kunststoffe 41, 13 (1951).
- 3) A. Höchtlen, Kunststoffe 40, 221 (1950).
- 4) H. Hagen, Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Berlin 1956.
- 5) W. Reimold, Diss., Universität München 1954.
- 6) H. Bestian, Liebigs Ann.Chem. 566, 210 (1950).
- 7) W. Schönthaler, Dipl.-Arbeit, Universität München 1956.
- 8) W. Schönthaler, Diss., Universität München 1958.
- 9) W.W. Korschak, Grundgesetze der Polykondensation, Berlin 1953, S. 20.
- 10) H. Batzer, Makromolekulare Chem. 5, 5 (1950).
- 11) W.W. Korschak, S. 43.
- 12) H. Hagen, S. 17.
- 13) K. Stoeckert, Kunststoff-Lexikon, München 1958, S. 28.
- 14) G.V. Schulz, Makromolekulare Chem. 1, 94 (1947).
- 15) H. Hagen, S. 57.
- 16) H. Hagen, S. 56.
- 17) G.D. Jones u. Mitarbeiter, J.org.Chemistry 9, 125 (1944).
- 18) G.F. D'Alenio, Kunststoff-Praktikum, München 1952, S. 187.
- 19) H. Bestian, Angew. Chem. 62, 451 (1950).
- 20) K. Stoeckert, S. 142.
- 21) R. Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe, Bd. I,
Leipzig 1954, S. 443.
- 22) H. Saechtling u. W. Zebrowski, Kunststoff-Taschenbuch,
München 1956, S. 185, 286-289, 298-299.
- 23) K. Stoeckert, S. 317.
- 24) H. Hagen, S. 175, 183.
- 25) W. Grassmann, Das Leder 1, 57 (1950).
- 26) R. Houwink, S. 453.
- 27) R. Houwink, S. 620.
- 28) A. Schob, R. Nitsche, E. Salewski, Plast. Massen 5, 353 (1935), 6, 1 (1936).
- 29) H. Saechtling u. W. Zebrowski, S. 286-289, 300.
- 30) E. Bock, Kunststoffe 44, 581 (1954).
- 31) R. Houwink, S. 619.
- 32) H. Hagen, S. 14.
- 33) R. Houwink, Technologie der synth. Hochmolekularen, Leipzig 1952, S. 62.
- 34) G. Nischk, Chemie u. Entwicklung der ungesättigten Polyester-Giessharze in
Leverkusen, Referat für die 7. Wiss. Niederrhein-Konferenz,
Leverkusen, 25.11.1954.
- 35) H. Sauer, Kunststoffe 48, 205 (1958).

- 36) H. Batzer, Makromolekulare Chem. 10, 13 (1953).
- 37) H. Batzer, Angew. Chem. 67, 556 (1955)
- 38) I.N. Nasarow u. W.F. Kutscherow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt.chem.Wiss., 1954, 329-337.
- 39) F. Fritz, Die wichtigsten Lösungs- und Wachsmachungsmittel, Berlin 1957, S. 253.
- 40) H. Bestian, USP. 2.626.931.
- 41) H. Bestian, DBP. 836.353.
- 42) H. Lux, Anorg.-chem. Experimentierkunst, Leipzig 1954, S. 61.
- 43) H. Zahn u. R. Krzikalla, Makromolekulare Chem. 23, 31 (1957).
- 44) R. Houwink, Chem.u.Technologie d.Kunstst. I, S. 666.
- 45) R. Houwink, S. 746.

Lebenslauf

Geboren am 24. Juli 1930 in Neuburg (Donau) als Sohn des Staatsanwalts Theodor Müller und seiner Ehefrau Irmgard, geb. Mayer, besuchte ich von 1936 bis 1940 die Volksschule in Memmingen, 1940 bis 1942 die dortige Oberschule und seit 1942 das Alte Realgymnasium (Oberschule an der Siegfriedstrasse) in München, an welchem ich im Juli 1949 die Reifeprüfung bestand.

Im Wintersemester 1949/50 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Chemie, erhielt jedoch erst während des 5. Semesters einen Arbeitsplatz zugeteilt. Im Mai 1954 legte ich das Diplom-Vorexamen, im Dezember 1956 den mündlichen Teil des Diplom-Hauptexamens ab und führte im Anschluss daran die Diplom- und Doktorarbeit aus.

